

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

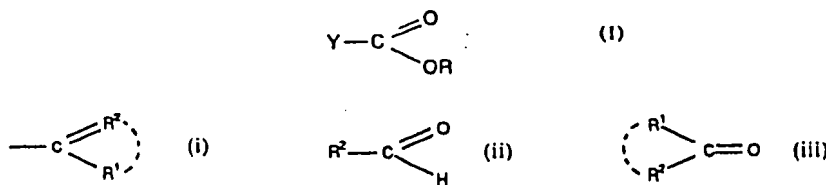


DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C11D 3/50, 3/386, C07C 69/007	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 95/04809 (43) Date de publication internationale: 16 février 1995 (16.02.95)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/IB94/00228</p> <p>(22) Date de dépôt international: 28 juillet 1994 (28.07.94)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 2363/93-8 9 août 1993 (09.08.93) CH</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): FIRMENICH S.A. [CH/CH]; 1, route des Jeunes, Case postale 239, CH-1211 Genève 8 (CH).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): PAGET, Walter [GB/CH]; 34, chemin Pré-Colomb, CH-1290 Versoix (CH). REICHLIN, Daniel [CH/CH]; 235 A, rue de Bernex, CH-1232 Confignon (CH). SNOWDEN, Roger, L. [GB/FR]; "La Maison Blanche", Le Fort, F-74580 Viry (FR). WALBORSKY, Eric, C. [US/US]; 886 Brown Road, Bridgewater, NJ 08807 (US). VIAL, Christian [CH/CH]; 5, avenue du Lignon, CH-1219 Le Lignon (CH).</p> <p>(74) Mandataires: SALVADORI, Giuseppe etc.; Firmenich S.A., Case postale 239, CH-1211 Genève 8 (CH).</p>	<p>(81) Etats désignés: AU, BR, CA, CN, JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i></p>	

(54) Title: **FABRIC SCENTING METHOD**

(54) Titre: **PROCEDE DE PARFUMAGE DE TEXTILES**



(57) Abstract

A method for scenting fabrics being washed in the presence of a lipase-containing detergent, whereafter they are optionally treated with a fabric softener. The method is characterised in that said detergent and/or said fabric softener contain a compound of formula (I), wherein (a) R is a radical derived from an odoriferous alcohol of formula ROH, and Y is a saturated or unsaturated, straight or branched C₇₋₂₄ alkyl radical, or a group -(CH₂)_nCOOR wherein R is as defined above and n is an integer of 0-6; or (b) Y is a saturated or unsaturated, straight or branched C₇₋₂₄ alkyl radical, and R is a group of formula (i), wherein either R¹ is hydrogen and R² is an alkylidene radical derived from an odoriferous aldehyde of formula (ii), or R² is an alkylidene radical and R¹ is an alkyl radical, R¹ and R² being derived from an odoriferous ketone of formula (iii), and optionally forming part of an optionally substituted ring containing 5-18 carbon atoms, as shown by the dotted line. The method is advantageous in that it provides slow release of said odoriferous alcohol, aldehyde or ketone and thereby prolongs the fabric scenting effect thereof.

(57) Abrégé

On décrit un procédé pour le parfumage de textiles soumis au lavage en présence d'un détergent contenant une lipase, suivi facultativement d'un traitement avec un adoucissant textile, le procédé étant caractérisé en ce que ledit détergent et/ou ledit adoucissant contiennent un composé de formule (I) dans laquelle (a) R représente un radical dérivé d'un alcool odorant de formule ROH et Y représente un radical alkyle de C₇ à C₂₄, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ou un groupe -(CH₂)_nCOOR dans lequel R est défini comme ci-dessus et n est un nombre entier de 0 à 6; ou (b) Y représente un radical alkyle de C₇ à C₂₄, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, et R représente un groupe de formule (i) dans laquelle, soit R¹ représente l'hydrogène et R² représente un radical alkylidène dérivé d'un aldéhyde odorant de formule (ii) soit R² représente un radical alkylidène et R¹ un radical alkyle, R¹ et R² étant dérivés d'une cétone odorante de formule (iii) et pouvant faire partie d'un cycle tel qu'indiqué par la ligne pointillée, contenant de 5 à 18 atomes de carbone, éventuellement substitué. Le procédé a l'avantage de fournir un effet de diffusion lente ("slow release") dudit alcool, aldéhyde ou cétone odorants en prolongeant ainsi l'effet odorant de ces derniers sur les tissus.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Brazil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

Procédé de parfumage de textiles

Domaine technique et technique antérieure

5

La présente invention a trait à la parfumerie et, plus particulièrement, à des détergents et adoucissants textiles parfumés améliorés.

On connaît, depuis un certain nombre d'années, l'utilisation d'enzymes dans des détergents pour le linge, dans le but d'en améliorer
10 l'efficacité. Parmi ces enzymes, les lipases sont particulièrement préférées, en raison de leur capacité d'hydrolyser les matières grasses sur du linge sale et de faciliter ainsi leur nettoyage. Cependant, il est connu que des problèmes de mauvaises odeurs peuvent parfois surgir dans certaines conditions d'application. Pour palier ces effets malodorants, une méthode a été proposée
15 (voir par exemple EP 430 315) consistant à choisir soigneusement les ingrédients parfumants incorporés dans les détergents et qui, par suite du lavage, sont déposés sur les tissus. Un parfumage approprié de ces détergents apparaît donc comme extrêmement important.

D'autre part, il serait souhaitable que ces détergents et adoucissants
20 textiles parfumés puissent impartir aux textiles une odeur de longue durée, de sorte que l'utilisateur ait une perception de cette odeur même longtemps après le lavage des textiles et le séchage subséquent. A cet effet, il est connu d'utiliser dans les détergents et adoucissants textiles des ingrédients parfumants ayant une bonne tenacité sur les tissus, c'est-à-dire des
25 ingrédients dont l'odeur, une fois impartie au textile lors du lavage, puisse être perçue par la suite par le consommateur pendant plusieurs jours. Toutefois, de nombreuses substances parfumantes sont connues pour posséder des odeurs extrêmement agréables, et notamment une qualité dite de "fraîcheur" souvent associée à la notion de propreté, lesquelles substances
30 sont malheureusement peu tenaces, ou même pas tenaces du tout, sur du linge, de sorte que leur effet parfumant n'est perçu que brièvement, au plus pendant quelques heures après les opérations de lavage et de séchage. Or, il serait bien entendu très souhaitable que l'on puisse prolonger l'effet odorant de telles substances et ainsi la "fraîcheur" du linge pendant plusieurs jours.

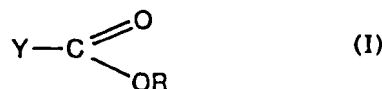
35

La présente invention apporte précisément une solution nouvelle à ce problème. Nous avons maintenant découvert, de façon inattendue, un meilleur procédé de parfumage de textiles lavés avec des détergents contenant des lipases. Nous avons en effet pu établir qu'en ajoutant des ingrédients particuliers au détergent pour le linge, et/ou à l'adoucissant textile appliqué

par la suite, on pouvait clairement améliorer l'odeur du linge traité avec ces produits et prolonger, de façon remarquable, la fragrance de celui-ci après séchage.

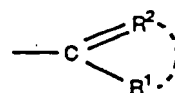
5 Exposé de l'invention

Un premier objet de l'invention est donc de fournir un procédé pour le parfumage de textiles soumis au lavage en présence d'un détergent contenant une lipase, suivi facultativement d'un traitement avec un adoucissant textile, le procédé étant caractérisé en ce que ledit détergent et/ou ledit adoucissant contiennent un composé de formule

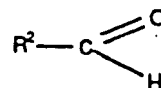


15 dans laquelle

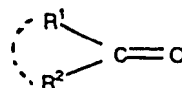
- a. R représente un radical dérivé d'un alcool odorant de formule ROH et Y représente un radical alkyle de C₇ à C₂₄, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ou un groupe $-(\text{CH}_2)_n\text{COOR}$ dans lequel R est défini comme ci-dessus et n est un nombre entier de 0 à 6 ; ou
- 20 b. Y représente un radical alkyle de C₇ à C₂₄, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, et R représente un groupe de formule



25 dans laquelle, soit R¹ représente l'hydrogène et R² représente un radical alkylidène dérivé d'un aldéhyde odorant de formule



30 soit R² représente un radical alkylidène et R¹ un radical alkyle, R¹ et R² étant dérivés d'une cétone odorante de formule



et pouvant faire partie d'un cycle tel qu'indiqué par la ligne pointillée, contenant de 5 à 18 atomes de carbone, éventuellement substitué.

Par un radical alkylidène dérivé d'une cétone ou aldéhyde odorant, on entend ici un radical qui, lors de la transformation de l'énol-ester (I) en ledit
5 aldéhyde ou cétone, régénère le groupe R correspondant substituant de cet aldéhyde ou cétone. Ainsi, par exemple, lorsque l'aldéhyde odorant est le 3,7-diméthyl-6-octénal (R est 3,7-diméthyl-6-octényle), le radical alkylidène correspondant dans l'énol-ester (I) est le 3,7-diméthyl-1,6-octadiényle.

Selon une variante de l'invention, on fournit un procédé pour le
10 parfumage de textiles soumis au lavage en présence d'un détergent contenant une lipase, lequel procédé comprend le traitement desdits textiles, après le cycle de lavage, avec un adoucissant textile contenant un composé de formule (I) telle que définie auparavant.

Par "alcool odorant", "aldéhyde odorant" et "cétone odorante" on
15 entend ici un quelconque alcool, aldéhyde, respectivement cétone d'usage courant en parfumerie, lequel est capable d'impartir, lors du processus de lavage et/ou lors du traitement avec un adoucissant, une odeur à des textiles. Nous avons en effet découvert que l'effet parfumant de tels composés pouvait être remarquablement amélioré, et notamment leur diffusion
20 prolongée, si on les remplaçait dans le détergent ou adoucissant textile employé par le composé (I) correspondant.

Ce résultat est d'autant plus surprenant que les composés (I) sont, soit eux-mêmes dépourvus d'odeur, soit ils possèdent des odeurs faibles et sans caractère, donc sans intérêt apparent pour la parfumerie. Or,
25 lorsqu'utilisés selon l'invention, ils sont non seulement capables d'impartir aux textiles l'odeur caractéristique de l'alcool, aldéhyde ou cétone correspondants, mais également d'en prolonger l'effet de diffusion, de façon que cette odeur se développe pendant des périodes de temps beaucoup plus longues que dans le cas où l'on ajoute lesdits alcool, aldéhyde ou cétone
30 correspondants directement aux détergents ou adoucissants textiles. Ainsi, l'emploi des composés (I) selon le procédé de l'invention se traduit par une augmentation de la substantivité des alcools, aldéhydes ou cétones correspondants.

Les avantages du procédé apparaissent encore plus évidents dans le
35 cas des nombreux alcools odorants que l'on sait très peu tenaces sur des textiles soumis à lavage et dont l'odeur, bien que distinctement perçue à la sortie de la machine à laver, ne demeure pas sur le linge et ne peut plus être perçue au-delà de 12 à 24 h.

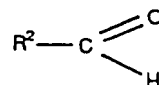
De nombreux exemples de tels alcools peuvent être trouvés dans l'art antérieur, dont quelques uns ne contribuent à l'odeur des tissus que pendant très peu de temps, et sans doute beaucoup d'autres seront-ils découverts dans le futur. Pour tous ces alcools, le procédé selon l'invention permet d'améliorer de façon surprenante leur performance odorante sur les textiles, en prolongeant le temps de diffusion de leurs notes caractéristiques et ainsi le temps pendant lequel ils contribuent significativement à l'odeur globale. Nous avons en effet constaté que l'utilisation des composés (I) correspondants dans les détergents et/ou adoucissants textiles permettait d'obtenir un effet parfumant équivalent à celui que l'on aurait observé avec la diffusion prolongée ("slow-release") de l'alcool, si une telle diffusion avait été possible, ce qui n'est pas le cas dans la pratique.

Bien entendu, on ne peut pas donner une liste exhaustive des alcools de formule ROH connus à ce jour qui sont capables d'impartir des odeurs agréables aux textiles traités avec des produits de lessive parfumés à l'aide desdits alcools, et dont l'effet parfumant peut être remarquablement amélioré selon l'invention. Cependant, à titre d'exemple, on peut citer des alcools tels que l'alcool anisique, l'alcool cinnamique, l'alcool fenchylique, le dec-9-én-1-ol, le phénéthylol, le citronellol, le 3-méthyl-5-phényl-1-pentanol (origine : Firmenich SA, Genève, Suisse), le Mayol[®] (7-p-menthan-1-ol; origine : Firmenich SA, Genève, Suisse), le dihydromyrcenol (2,6-diméthyl-oct-7-én-2-ol), le géraniol (3,7-diméthyl-octa-2,6-dién-1-ol), le (Z)-hex-3-én-1-ol, le 1-hexanol, le 2-hexanol, le 5-éthyl-2-nonanol, le nona-2,6-dién-1-ol, le bornéol, le oct-1-én-3-ol, le 4-cyclohexyl-2-méthyl-2-butanol (origine : Firmenich SA, Genève, Suisse), le 2-méthyl-4-phényl-2-butanol, le 2-méthyl-1-phényl-2-propanol, le cyclométhylcitronellol, le décanol, le dihydroeugénol, le 8-p-menthanol, le 3,7-diméthyl-1-octanol, le 2,6-diméthyl-2-heptanol, le dodécanol, l'eucalyptol, l'eugénol, le Florol[®] (tétrahydro-2-isobutyl-4-méthyl-4(2H)-pyranol ; origine : Firmenich SA, Genève, Suisse), l'isoeugénol, le linalol, le Tarragol[®] (2-méthoxy-4-propyl-1-cyclohexanol ; origine : Firmenich SA, Genève, Suisse), le terpinéol, le tétrahydromuguol, le 3,7-diméthyl-3-octanol et le Lylal[®] (3 et 4-(4-hydroxy-4-méthylpentyl)-cyclohex-3-ène-1-carbaldéhyde ; origine : International Flavors and Fragrances, USA).

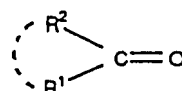
Il est bien évident, cependant, que le procédé de l'invention est tout à fait général et peut avoir trait à bien d'autres alcools que l'homme du métier est à même de choisir de par ses connaissances de l'art et en fonction de l'effet olfactif qu'il désire obtenir.

5 .

Des considérations analogues s'appliquent aux aldéhydes de formule



5 et aux cétones de formule



Le procédé de l'invention se révèle tout à fait avantageux dès lors que des
10 composés tels que susmentionnés présentent une faible ténacité sur tissu, et nombreux sont les aldéhydes et cétones odorants dont la performance sur les textiles se trouve nettement améliorée lorsque ces composés exercent leur activité parfumante par le biais des énol-esters de formule (I) correspondants.

De nouveau, bien que l'on ne puisse pas citer de façon exhaustive
15 tous les aldéhydes et cétones odorants pouvant être employés selon le procédé de l'invention, on peut mentionner à titre d'exemple des composés tels que les aldéhydes C₆ à C₁₂, l'aldéhyde hydratropique, le méthyl nonyl acétaldéhyde, l'aldéhyde phénylpropionique, l'Acropal[®] [3- ou 4-(4-méthyl-3-pentényl)-3-cyclohexène-1-carbaldéhyde; origine : Givaudan-Roure, Vernier,
20 Suisse], le 2-méthyl-décenal, le 4-isopropyl-1-benzèneacétaldéhyde, le (4-méthyl-1-phényl)acétaldéhyde, le Z-6-nonénal, le citral, le citronellal, le 9-décenal, le 3-(4-isopropyl-1-phényl)-2-méthylpropanal (origine : Firmenich SA, Genève, Suisse), le (E,E)-2,4-heptadiénal, le (E,E)-2,4-nonadiénal, le (E,E)-2,4-décadiénal, le 5,9-diméthyl-4,9-décadiénal, le (Z)-6-octénal, le Farenal[®]
25 (2,6,10-triméthyl-9-undécenal; origine : Givaudan-Roure, Vernier, Suisse), le Foliaver[®] [3-(4-méthoxy-1-phényl)-2-méthylpropanal; origine : International Flavors and Fragrances, USA], l'Heliopropanal[®] [3-(1,3-benzodioxol-5-yl)-2-méthylpropanal; origine : International Flavors and Fragrances, USA], le (Z)-4-hepténal, le 3,5,5-triméthylhexanal (origine : International Flavors and
30 Fragrances, USA), le (4-méthyl-1-phénoxy)acétaldéhyde, l'hydroxycitronellal, l'isocyclocitral (origine : International Flavors and Fragrances, USA), le Lilial[®] [3-(4-tert-butyl-1-phényl)-2-méthylpropanal; origine : Givaudan-Roure, Vernier, Suisse], le 1-p-menthène-9-carbaldéhyde (origine : Firmenich SA, Genève, Suisse), le Lyril[®] [3- et 4-(4-hydroxy-4-méthylpentyl)-3-cyclohexène-1-carbaldéhyde; origine : International Flavors and Fragrances,
35 USA], le 2,6-diméthyl-5-hepténal, le 1-p-menthène-9-al, le (E)-2-octénal, le

(2E,6Z)-2,6-nonadiénal, le 3-méthyl-5-phénylpentanal, le (E)-4-décénal, le (E)-2-undécénal, le 3,7-diméthyl-octanal, le Zestover (2,4-diméthyl-3-cyclohexène-1-carbaldéhyde ; origine : Firmenich SA, Genève, Suisse), le 3-phénylbutanal, le Scentenal[®] (octahydro-5-méthoxy-4,7-méthano-1H-indène-2-carboxaldéhyde ; origine : Firmenich SA, Genève, Suisse), le 2,5,9-triméthyl-4,9-décadiénal, l'aldéhyde Intreleven (undécénal ; origine : International Flavors and Fragrances, USA), l'aldéhyde 4-méthyl-phényl-propionique, la 4-(4-hydroxy-1-phényl)-2-butanone, la benzylacétone, les ionones, le 3-(4-tert-butyl-1-phényl)propanal, la carvone, le 3,7-diméthyl-1,1-bis(11-méthyl-dodécyloxy)-2,6-octadiène, la muscone, la 2-pentyl-1-cyclopentanone, l'éthyl amyl cétone, l'éthyl pentyl cétone, la 2-heptyl-1-cyclopentanone, la géranylacétone, l'Iralia[®] (méthylionone ; origine : Firmenich SA, Genève, Suisse), l'Iso E super [1-(octahydro-2,3,8,8-tétraméthyl-2-naphtalényl)-1-éthanone ; origine : International Flavors and Fragrances, USA], la 6-méthyl-5-heptén-2-one, le jasmonate de méthyle, la méthyl hexyl cétone, la méthyl pentyl cétone, la méthyl nonyl cétone, la cis-jasmone, l'Hedione[®] (dihydrojasmonate de méthyle ; origine : Firmenich SA, Genève, Suisse), la civettone, la 4-(1,1-diméthylpropyl)-1-cyclohexanone, l'Exaltone[®] (cyclopentadécane ; origine : Firmenich SA, Genève, Suisse), le 2,6,6-triméthyl-2-cyclohexène-1,4-dione, la p-tert-butylcyclohexanone, la tricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undéc-9-én-3-one (origine : Firmenich SA, Genève, Suisse), la 10,10-diméthyl-tricyclo[7.1.1.0^{2,7}]undéc-2-én-4-one (origine : Firmenich SA, Genève, Suisse), le Vertofix coeur (origine : International Flavors and Fragrances, USA), la perhydro-5,5,8a-triméthyl-2-naphtalénone (origine : Firmenich SA, Genève, Suisse) ou la 5-méthyl-exo-tricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undécane-4-one.

Il convient de noter, par ailleurs, que le procédé de l'invention est d'un usage bien plus général que le parfumage amélioré des textiles traités avec des produits de lessive contenant des lipases. Il constitue, en effet, un procédé général de lavage desdits textiles, qui se révèle également avantageux dès lors que l'on désire améliorer l'activité de certains agents, odorants ou autres, couramment présents dans les produits de lessive, à savoir détergents et adoucissants textiles. On sait, par exemple, que ces produits sont des milieux très agressifs, dans lesquels bon nombre d'ingrédients parfumants, et notamment d'aldéhydes odorants, se révèlent instables et ne peuvent donc être utilisés pour le parfumage desdits produits et des textiles lavés avec ces produits. L'utilisation selon l'invention des esters et énoles de formule (I) correspondants peut palier à ce problème dès lors que ces énoles se

révèlent plus stables. Il est clair également que l'on peut profiter du procédé de l'invention pour améliorer et prolonger l'action d'agents bactéricides, notamment des alcools, odorants ou pas.

Ainsi, le procédé selon l'invention est en effet un procédé général
5 de traitement de textiles lors du lavage de ces derniers avec un détergent contenant une lipase, lequel lavage peut être suivi d'un traitement avec un adoucissant textile, selon lequel procédé tout alcool, aldéhyde ou cétone couramment utilisé dans des détergents ou adoucissants textiles pour son activité odorante, bactéricide ou autre, peut être remplacé par le composé (I)
10 correspondant, dans le but d'en améliorer l'activité.

Les composés (I) sont des entités chimiques nouvelles et font ainsi également l'objet de l'invention. Parmi ces composés, ceux dans lesquels Y représente un radical alkyle de C_7 à C_{24} , linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, sont des esters ou émol-esters d'acides gras qui ne possèdent pas eux-
15 mêmes une odeur intéressante, mais qui, lorsqu'utilisés selon le procédé de l'invention, sont capables d'impartir aux textiles les fragrances typiques des alcools, aldéhydes et cétones correspondants, définis plus haut. Ces composés, en particulier les dérivés ayant de 12 à 16 atomes de carbone, sont préférés selon l'invention en raison des résultats particulièrement avantageux
20 obtenus lors de leur utilisation.

En ce qui concerne les composés (I) pour lesquels Y représente un groupe $-(CH_2)_nCOOR$, R étant défini comme ci-dessus et n étant un nombre entier de 0 à 6, il s'agit de diesters nouveaux qui, soit sont dépourvus d'odeur, soit possèdent des odeurs sans intérêt particulier en parfumerie. Cependant,
25 ils ont montré un comportement semblable à celui des composés (I) cités ci-dessus lors de leur utilisation dans le contexte de la présente invention.

Les composés (I) de l'invention peuvent être ajoutés aux détergents et adoucissants textiles, soit en l'état, soit en mélange avec d'autres ingrédients parfumants, solvants ou adjuvants d'usage courant en
30 parfumerie. Les concentrations dans lesquelles ils peuvent être ajoutés aux détergents et adoucissants textiles selon l'invention ont des valeurs courantes dans l'art pour ce type de produit. L'homme du métier est à même de choisir ces valeurs en fonction de la nature du produit à parfumer et de l'effet olfactif qu'il désire obtenir. A titre d'exemple, on peut citer des concentrations de
35 l'ordre de 0,01 à 1%, voire même jusqu'à 5%, en poids de composé (I), par rapport au poids de composition détergente ou d'adoucissant textile.

Les détergents et adoucissants textiles selon l'invention peuvent se présenter sous forme de poudres ou de solides granulaires, de barres, de pâtes

ou encore de liquides, aqueux ou non-aqueux et contiennent des ingrédients courants dans ce type de produit. C'est ainsi que les détergents peuvent contenir, en plus de la lipase (voir, par exemple, EP 430 315 pour une description détaillée du type de lipases pouvant être utilisées selon la présente invention) par exemple des composés actifs anioniques, cationiques, zwitterioniques ou non-ioniques, ainsi que des agents de remplissage, blanchissants, séquestrants et autres ingrédients d'usage courant dans les bases détergentes destinées au lavage du linge. Une description détaillée des compositions détergentes de base qui se prêtent à l'utilisation selon le procédé de l'invention est ici superflue. De nombreux exemples de telles compositions peuvent être trouvés dans l'art et notamment dans la littérature citée par exemple dans la demande de brevet européen mentionnée plus haut ou encore dans la demande de brevet européen EP 397 245. A titre d'exemple, une base détergente de ce type, à laquelle on ajoute la lipase dans la concentration désirée, peut avoir la composition suivante (origine : Henkel KGaA, Düsseldorf, Allemagne) :

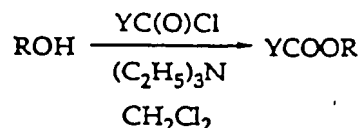
	<u>Ingrédients</u>	<u>% en poids</u>
20	Sulfonate linéaire de sodium alkyl benzène (longueur moyenne de la chaîne d'alcanes : C _{11,5})	8,0
	Alcool de suif éthoxylé (14 EO)	2,9
	Savon de sodium (longueur de chaîne C ₁₂₋₁₆ : 13-26% C ₁₈₋₂₂ : 74-87%)	3,5
25	Triphosphate de sodium	43,8
	Silicate de sodium (SiO ₂ : Na ₂ O=3,3:1)	7,5
	Silicate de magnésium	1,9
	Carboxyméthylcellulose	1,2
30	Ethylènediaminetétraacétate de sodium	0,2
	Sulfate de sodium	21,2
	Eau	9,8
35	Total	100,0

Des considérations semblables s'appliquent aux bases adoucissantes textiles selon l'invention, lesquelles contiendront typiquement des ingrédients adoucissants cationiques du type de ceux cités dans EP 397 245 ou dans la littérature mentionnée dans cette référence.

Les composés de l'invention peuvent être préparés par des méthodes de synthèse conventionnelles. Par exemple, les dérivés d'alcools odorants ont été préparés par la méthode d'estérification résumée dans le schéma de réaction suivant :

5

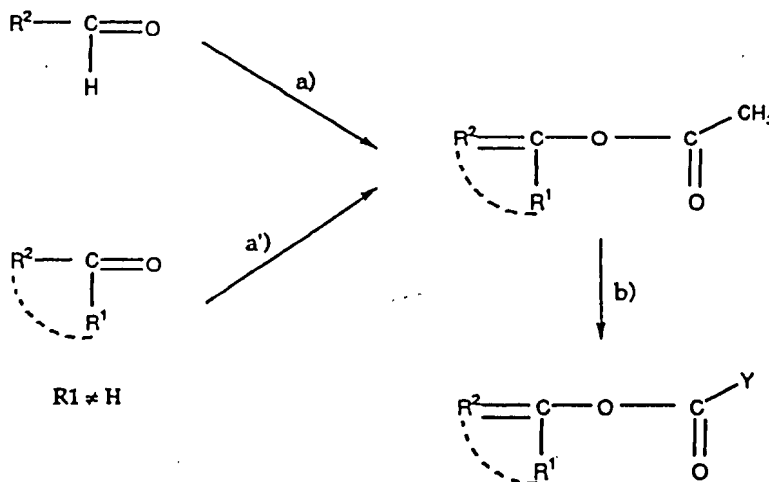
Schéma I



dans lequel Y et R sont définis comme à la revendication 1.

10

Les éno-esters d'aldéhydes et cétones odorants ont également été préparés par des méthodes conventionnelles, à partir desdits aldéhydes et cétones, à l'aide de réactions du type de celles représentées ci-après :



15

R^1 , R^2 et Y sont définis comme à la revendication 1b.

a) anhydride acétique ; acétate de potassium ; éthylamine ; 120° ; voir, par exemple, D.P. Simmons et al., *Helv. Chim. Acta* **71**, 1000 (1988)

a') anhydride acétique ; acide p-toluènesulfonique (cat.) ; 120° ; voir, par exemple, T. Taapken et al., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **1994**, 1439

20

b) tert-butoxyde de potassium ; YCOCl ; voir, par exemple, P. Duhamel et al., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **1993**, 2509

25

Les conditions de réaction sont décrites en détail dans les exemples de préparation présentés ci-après, dans lesquels les températures sont en degrés centigrades et les abréviations ont le sens usuel dans l'art. L'invention sera également illustrée à l'aide d'exemples d'application.

Manières de réaliser l'invention

Exemple 1

5 Préparation de mono-esters

Méthode générale

10 A une solution agitée de l'alcool ROH approprié (0,064 mole) et triéthylamine (7,4 g, 0,073 mole) dans CH_2Cl_2 (110 ml), on a ajouté goutte-à-goutte pendant 20 min à 15° sous N_2 le chlorure d'acyle YC(O)Cl correspondant (0,07 mole), où Y est un radical alkyle de C_7 à C_{24} , linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé. Après 2 h à température ambiante, le mélange a été versé sur NaHCO_3 aq. sat. (excès) et la phase organique a été séparée. L'extraction de la phase aqueuse
15 avec CH_2Cl_2 a été suivie du lavage des phases organiques combinées avec NaCl aqueux à 10%. Le produit de la réaction a été séché sur Na_2SO_4 , concentré et distillé, pour fournir l'ester désiré à l'état pur et avec 80 à 90% de rendement.

20 Les mono-esters suivants ont été préparés selon la méthode générale décrite ci-dessus.

a. octanoate de 2-phényléthyle

P. éb. 100-101°/4 Pa

25 IR(CHCl_3) : 2930, 2858, 1728, 1498, 1455, 1168, 1106 cm^{-1}

RMN(^1H , 360MHz) : 0,88(t, J=7Hz, 3H) ; 1,27(8H) ; 1,59(2H) ; 2,28(t, J=7Hz, 2H) ; 2,93(t, J=7Hz, 2H) ; 4,29(t, J=7Hz, 2H) 7,20-7,35(5H) δ ppm.

RMN(^{13}C) : 173,7(s) ; 138,0(s) ; 128,9(d) ; 128,5(d) ; 126,5(d) ; 64,7(t) ; 35,2(t) ; 34,4(t) ; 31,7(t) ; 29,1(t) ; 28,9(t) ; 25,0(t) ; 22,6(t) ; 14,0(q) δ ppm.

30 SM : 248(0, M^+), 127(2), 104(100), 57(12).

b. hexadécanoate de 2-phényléthyle

P. f. 40°

IR(CHCl_3) : 2927, 2855, 1728, 1456, 1174 cm^{-1}

35 RMN(^1H , 360MHz) : 0,88(t, J=7Hz, 3H) ; 1,26(24H) ; 1,58(2H) ; 2,27(t, J=7Hz, 2H) ; 2,93(t, J=7Hz, 2H) ; 4,29(t, J=7Hz, 2H) ; 7,20-7,35(5H) δ ppm.

RMN(^{13}C) : 173,7(s) ; 138,0(s) ; 128,9(d) ; 128,5(d) ; 126,5(d) ; 64,7(t) ; 35,3(t) ; 34,4(t) ; 32,0(t) ; 29,7(2t) ; 29,5(t) ; 29,4(t) ; 29,3(t) ; 29,2(t) ; 25,0(t) ; 22,7(t) ; 14,1(q) δ ppm.

40 SM : 360(0, M^+), 104(100).

c. octanoate de 3,7-diméthyl-oct-6-ényle

P. éb. 108-109°/2,7 Pa

IR(CHCl₃) : 2829, 2858, 1725, 1460, 1379, 1231, 1171, 1106 cm⁻¹

5 RMN(¹H, 360MHz) : 0,88(t, J=7Hz, 3H) ; 0,91(d, J=7Hz, 3H) ; 1,10-1,80(15H) ;
1,61(s, 3H) ; 1,68(s, 3H) ; 1,98(m, 2H) ; 2,29(t, J=7Hz, 2H) ; 4,10(m, 2H) ;
5,09(large t, J=7Hz, 1H) δ ppm.

RMN(¹³C) : 173,9(s) ; 131,3(s) ; 124,7(d) ; 62,8(t) ; 37,1(t) ; 35,6(t) ; 34,5(t) ;
31,7(t) ; 29,6(d) ; 29,2(t) ; 29,0(t) ; 25,7(q) ; 25,5(t) ; 25,1(t) ; 22,6(t) ;
19,5(q) ; 17,7(q) ; 14,1(q) δ ppm.

10 SM : 282(0, M⁺), 138(30), 123(56), 109(25), 95(77), 81(100), 69(59).

d. hexadécanoate de 3,7-diméthyl-oct-6-ényle

P. éb. (four à boules) 210-230°/5,3 Pa

IR(CHCl₃) : 2827, 2855, 1725, 1465, 1233, 1178 cm⁻¹

15 RMN(¹H, 360MHz) : 0,88(t, J=7Hz, 3H) ; 0,92(d, J=7Hz, 3H) ; 1,15-1,35(26H) ;
1,44(m, 1H) ; 1,60(s, 3H) ; 1,68(s, 3H) ; 1,50-1,70(4H) ; 1,98(m, 2H) ;
2,28(t, J=7Hz, 2H) ; 4,10(m, 2H) ; 5,09(large t, J=7Hz, 1H) δ ppm.

RMN(¹³C) : 173,9(s) ; 131,3(s) ; 124,6(d) ; 62,8(t) ; 37,1(t) ; 35,6(t) ; 34,5(t) ;
32,0(t) ; 29,7(2t) ; 29,6(d) ; 29,5(t) ; 29,4(t) ; 29,3(t) ; 29,2(t) ; 25,7(q) ;
25,5(t) ; 25,1(t) ; 22,7(t) ; 19,5(q) ; 17,7(q) ; 14,1(q) δ ppm.

20 SM : 394(0, M⁺), 138(32), 123(30), 95(60), 82(70), 69(70), 57(100).

e. octanoate de 3-méthyl-5-phénylpentyle

P. éb. 133-135°/2,7 Pa

25 IR(CHCl₃) : 2930, 2858, 1728, 1496, 1456, 1231, 1171, 1106 cm⁻¹

RMN(¹H, 360MHz) : 0,88(t, J=7Hz, 3H) ; 0,98(d, J=7Hz, 3H) ; 1,28(8H) ; 1,40-
1,80(7H) ; 2,27(t, J=7Hz, 2H) ; 2,62(m, 2H) ; 4,11(m, 2H) ; 7,10-7,30(5H)
δ ppm.

30 RMN(¹³C) : 173,9(s) ; 142,7(s) ; 128,3(2d) ; 125,7(d) ; 62,6(t) ; 38,8(t) ; 35,5(t) ;
34,4(t) ; 33,3(t) ; 31,7(t) ; 29,6(d) ; 29,2(t) ; 29,0(t) ; 25,0(t) ; 22,6(t) ; 19,5(q) ;
14,1(q) δ ppm.

SM : 304(0, M⁺), 160(55), 131(30), 104(100), 91(56).

f. hexadécanoate de 3-méthyl-5-phénylpentyle

35 P. éb. (four à boules) 250°/4 Pa

IR(CHCl₃) : 2927, 2855, 1727, 1456, 1235, 1178 cm⁻¹

RMN(^1H , 360MHz) : 0,88(t, J=7Hz, 3H) ; 0,97(d, J=7Hz, 3H) ; 1,26(24H) ;
1,48(2H) ; 1,55-1,80(5H) ; 2,27(t, J=7Hz, 2H) ; 2,62(m, 2H) ; 4,10(m, 2H) ;
7,15-7,30(5H) δ ppm.

5 RMN(^{13}C) : 173,9(s) ; 142,6(s) ; 128,3(2d) ; 125,7(d) ; 62,6(t) ; 38,8(t) ; 35,5(t) ;
34,5(t) ; 33,3(t) ; 32,0(t) ; 29,7(2t) ; 29,7(d) ; 29,6(t) ; 29,5(t) ; 29,4(t) ;
29,3(t) ; 29,2(t) ; 25,1(t) ; 22,7(t) ; 19,5(q) ; 14,1(q) δ ppm.

SM : 416(0, M⁺), 160(43), 129(22), 115(36), 104(72), 91(68), 71(61), 57(100).

g. octanoate de 7-p-menthanyle (cis/trans 70:30)

10 P. éb. 105-115°/2,7 Pa

IR(CHCl₃) : 2929, 2858, 1724, 1453, 1232, 1172, 1106 cm⁻¹

RMN(^1H , 360MHz) : cis-7 : 0,86(d, J=7Hz, 6H) ; 0,88(t, J=7Hz, 6H) ; 2,30(t,
J=7Hz, 2H) ; 4,02(d, J=7Hz, 2H) δ ppm.

trans-7 : 2,30(t, J=7Hz, 2H) ; 3,88(d, J=7Hz, 2H) δ ppm.

15 RMN(^{13}C) : cis-7 : 174,0(s) ; 66,6(t) ; 43,0(d) ; 34,5(t) ; 33,9(d) ; 30,6(d) ;
29,9(t) ; 29,2(t) ; 29,1(t) ; 26,5(t) ; 25,6(t) ; 25,1(t) ; 20,3(q) ; 14,0(q) δ ppm.

trans-7 : 174,0(s) ; 69,5(t) ; 44,1(d) ; 37,5(d) ; 32,9(d) ; 31,7(t) ;
22,6(t) ; 19,8(q) ; 14,0(q) δ ppm.

SM : cis-7 : 282(0, M⁺), 138(23), 123(17), 109(35), 95(100), 81(27).

20 trans-7 : 282(0, M⁺), 138(27), 123(17), 109(22), 95(100), 81(35).

h. octanoate de déc-9-ényle

P. éb. 120-121°/2,7 Pa

IR(CHCl₃) : 2830, 2857 1725, 1466, 1171 cm⁻¹

25 RMN(^1H , 360MHz) : 0,88(t, J=7Hz, 3H) ; 1,30(18H) ; 1,61(4H) ; 2,04(large q,
J=7Hz, 2H) ; 2,29(t, J=7Hz, 2H) ; 4,06(t, J=7Hz, 2H) ; 4,93(large d,
J=11Hz, 1H) ; 4,99(large d, J=17Hz, 1H) ; 5,80(m, 1H) δ ppm.

RMN(^{13}C) : 173,9(s) ; 139,1(d) ; 114,2(t) ; 64,4(t) ; 34,5(t) ; 33,8(t) ; 31,8(t) ;
29,4(t) ; 29,3(t) ; 29,2(t) ; 29,1(t) ; 29,0(2t) ; 28,8(t) ; 26,0(t) ; 25,1(t) ;

30 22,7(t) ; 14,1(q) δ ppm.

SM : 282(0, M⁺), 145(38), 109(38), 96(86), 82(89), 68(91), 55(100).

i. nonanoate de déc-9-ényle

P. éb. (four à boules) 130-160°/2,7 Pa

35 IR(CHCl₃) : cm⁻¹

RMN(^1H , 360MHz) : 0,88(t, J=7Hz, 3H) ; 1,20-1,45(20H) ; 1,61(4H) ; 2,04
(large q, J=7Hz, 2H) ; 2,29(t, J=7Hz, 2H) ; 4,06(t, J=7Hz, 2H) ; 4,93(large
d, J=11Hz, 1H) ; 4,99(large d, J=17Hz, 1H) ; 5,80(m, 1H) δ ppm.

RMN(^{13}C) : 174,0(s) ; 139,1(d) ; 114,2(t) ; 64,4(t) ; 34,5(t) ; 33,8(t) ; 31,9(t) ;
29,4(t) ; 29,3(t) ; 29,2(2t) ; 29,1(t) ; 29,0(t) ; 28,7(t) ; 26,0(t) ; 25,1(t) ;
22,7(t) ; 14,1(q) δ ppm.

SM : 296(0, M^+), 159(27), 138(28), 96(100), 82(75), 68(73), 55(83).

5

j. décanoate de déc-9-ényle

P. éb. 144-145°/2,7 Pa

IR(CHCl_3) : 2929, 2856 1726, 1466, 1178 cm^{-1}

RMN(^1H , 360MHz) : 0,88(t, $J=7\text{Hz}$, 3H) ; 1,30(22H) ; 1,61(4H) ; 2,04(large q,
10 $J=7\text{Hz}$, 2H) ; 2,29(t, $J=7\text{Hz}$, 2H) ; 4,05(t, $J=7\text{Hz}$, 2H) ; 4,93(large d,
 $J=11\text{Hz}$, 1H) ; 4,98(large d, $J=17\text{Hz}$, 1H) ; 5,80(m, 1H) δ ppm.

RMN(^{13}C) : 173,9(s) ; 139,1(d) ; 114,2(t) ; 64,4(t) ; 34,5(t) ; 33,8(t) ; 31,9(t) ;
29,5(t) ; 29,3(t) ; 29,2(t) ; 29,1(t) ; 29,0(t) ; 28,7(t) ; 26,0(t) ; 25,1(t) ; 22,7(t) ;
14,1(q) δ ppm.

15 SM : 310(0, M^+), 138(33), 109(29), 96(100), 82(82), 68(98).

k. undécanoate de déc-9-ényle

P. éb. (four à boules) 130-150°/20 Pa

IR(CHCl_3) : cm^{-1}

20 RMN(^1H , 360MHz) : 0,88(t, $J=7\text{Hz}$, 3H) ; 1,20-1,45(24H) ; 1,61(4H) ;
2,04(large q, $J=7\text{Hz}$, 2H) ; 2,29(t, $J=7\text{Hz}$, 2H) ; 4,06(t, $J=7\text{Hz}$, 2H) ;
4,93(large d, $J=11\text{Hz}$, 1H) ; 4,99(large d, $J=17\text{Hz}$, 1H) ; 5,81(m, 1H)
 δ ppm.

RMN(^{13}C) : 173,9(s) ; 139,1(d) ; 114,2(t) ; 64,4(t) ; 34,5(t) ; 33,8(t) ; 32,0(t) ;
25 29,6(2t) ; 29,4(2t) ; 29,3(t) ; 29,1(t) ; 29,0(t) ; 28,8(t) ; 26,0(t) ; 25,1(t) ;
22,7(t) ; 14,1(q) δ ppm.

SM : 324(0, M^+), 187(20), 138(43), 109(33), 96(100), 82(96), 68(89), 55(91).

l. dodécanoate de déc-9-ényle

30 P. éb. 164-165°/4 Pa

IR(CHCl_3) : 2928, 2856 1726, 1216 cm^{-1}

RMN(^1H , 360MHz) : 0,89(t, $J=7\text{Hz}$, 3H) ; 1,28(26H) ; 1,62(4H) ; 2,04(large q,
 $J=7\text{Hz}$, 2H) ; 2,29(t, $J=7\text{Hz}$, 2H) ; 4,06(t, $J=7\text{Hz}$, 2H) ; 4,93(large d,
 $J=11\text{Hz}$, 1H) ; 4,98(large d, $J=17\text{Hz}$, 1H) ; 5,80(m, 1H) δ ppm.

35 RMN(^{13}C) : 174,0(s) ; 139,2(d) ; 114,2(t) ; 64,4(t) ; 34,5(t) ; 33,8(t) ; 32,0(t) ;
29,6(t) ; 29,5(t) ; 29,4(2t) ; 29,3(t) ; 29,2(t) ; 29,1(2t) ; 28,9(t) ; 28,7(t) ;
26,0(t) ; 25,1(t) ; 22,7(t) ; 14,1(q) δ ppm.

SM : 338(0, M^+), 138(48), 109(35), 96(100), 82(96), 68(89), 55(98).

m. tridécanoate de déc-9-ényle

P. éb. (four à boules) 150-175°/13 Pa

IR(CHCl₃): cm⁻¹

5 RMN(¹H, 360MHz): 0,88(t, J=7Hz, 3H); 1,20-1,45(28H); 1,61(4H);
2,04(large q, J=7Hz, 2H); 2,29(t, J=7Hz, 2H); 4,05(t, J=7Hz, 2H);
4,93(large d, J=11Hz, 1H); 4,99(large d, J=17Hz, 1H); 5,81(m, 1H)
δ ppm.

10 RMN(¹³C): 174,0(s); 139,1(d); 114,2(t); 64,4(t); 34,5(t); 33,8(t); 32,0(t);
29,7(t); 29,5(t); 29,4(t); 29,3(t); 29,2(t); 29,1(t); 29,0(t); 28,7(t); 26,0(t);
25,1(t); 22,7(t); 14,1(q) δ ppm.

SM: 352(0, M⁺), 138(52), 110(41), 96(99), 82(83), 68(93), 55(100).

n. tétradécanoate de déc-9-ényle

P. éb. (four à boules) 200-220°/4 Pa

15 IR(CHCl₃): cm⁻¹

RMN(¹H, 360MHz): 0,88(t, J=7Hz, 3H); 1,28(30H); 1,62(4H); 2,04(large q,
J=7Hz, 2H); 2,29(t, J=7Hz, 2H); 4,06(t, J=7Hz, 2H); 4,93(large d,
J=11Hz, 1H); 4,99(large d, J=17Hz, 1H); 5,81(m, 1H) δ ppm.

20 RMN(¹³C): 174,0(s); 139,1(d); 114,2(t); 64,4(t); 34,5(t); 34,5(t); 33,8(t);
32,0(t); 29,7(t); 29,5(t); 29,4(t); 29,3(2t); 29,1(t); 29,0(t); 28,7(t);
26,0(t); 25,1(t); 22,7(t); 14,1(q) δ ppm.

SM: 366(0, M⁺), 138(52), 110(47), 96(100), 82(96), 55(96).

o. pentadécanoate de déc-9-ényle

25 P. éb. (four à boules) 175-210°/13 Pa

IR(CHCl₃): cm⁻¹

30 RMN(¹H, 360MHz): 0,88(t, J=7Hz, 3H); 1,20-1,45(32H); 1,62(4H);
2,04(large q, J=7Hz, 2H); 2,29(t, J=7Hz, 2H); 4,06(t, J=7Hz, 2H);
4,93(large d, J=11Hz, 1H); 4,99(large d, J=17Hz, 1H); 5,81(m, 1H)
δ ppm.

RMN(¹³C): 174,0(s); 139,1(d); 114,2(t); 64,4(t); 34,5(t); 33,8(t); 32,0(t);
29,7(2t); 29,5(t); 29,4(t); 29,3(t); 29,2(t); 29,1(t); 29,0(t); 28,7(t);
26,0(t); 25,1(t); 22,7(t); 14,1(q) δ ppm.

SM: 380(0, M⁺), 138(50), 110(30), 96(100), 82(85), 68(79), 55(80).

35

p. hexadécanoate de déc-9-ényle

RMN(¹H, 360MHz): 5,84(m, 1H); 4,95(m, 2H); 4,05(t, 2H); 3,73(q, 4H);
2,31(t, 2H); 2,05(large q, 2H); 1,61(m, 4H); 1,2-1,4(large m, 30H);
0,89(m, 3H) δ ppm.

RMN(^{13}C) : 14,12(q) ; 18,44(q) ; 22,72(t) ; 25,06(t) ; 25,95(t) ; 28,68(t) ; 28,92(t) ;
29,05(t) ; 29,21(t) ; 29,30(t) ; 29,39(t) ; 29,51(t) ; 29,64(t) ; 29,71(t) ;
31,95(t) ; 33,80(t) ; 34,45(t) ; 58,45(t) ; 64,41(t) ; 114,17(t) ; 139,16(d) ;
174,07(s) δ ppm.

5 SM : 394(0, M^+), 96(72), 83(70), 82(88), 55(100).

q hexadécanoate de 1-méthylpentyle

RMN(^1H , 360MHz) : 4,90(m, 1H) ; 2,26(t, 2H) ; 1,65(m, 4H) ; 1,25-1,32(m,
28H) ; 1,20(d, 3H) ; 0,89(q, 6H) δ ppm.

10 RMN(^{13}C) : 13,97(q) ; 14,00(q) ; 20,40(q) ; 22,56(t) ; 22,7(t) ; 25,1(t) ; 27,6(t) ;
29,2(t) ; 29,3(t) ; 29,4(t) ; 29,5(t) ; 29,6(t) ; 29,7(t) ; 29,73(t) ; 31,97(t) ;
34,83(t) ; 35,75(t) ; 70,74(d) ; 173,50(s) δ ppm.

SM : 84(100), 69(50), 57(70), 55(62), 43(98).

15 r. hexadécanoate de 7-p-menthanyle

RMN(^1H , 360MHz) : 0,80-0,95(m, 9H) ; 1,2-2,0(large m, 37H) ; 2,32(t, 2H) ;
3,88 et 4,02(d, 2H) δ ppm.

20 RMN(^{13}C) : 14,09(t) ; 19,8(t) ; 20,2(t) ; 22,7(t) ; 25,12(t) ; 22,56(t) ; 26,44(t) ;
29,10(t) ; 29,22(t) ; 29,30(t) ; 29,38(t) ; 29,51(t) ; 29,63(t) ; 29,71(t) ;
29,92(t) ; 30,54(d) ; 31,97(t) ; 32,90(d) ; 33,90(d) ; 34,50(t) ; 37,50(d) ;
42,98(d) ; 44,11(d) ; 66,62(t) ; 69,50(t) ; 174,05(s) δ ppm.

SM : 93(70), 77(33), 69(100), 43(48), 41(92).

s. hexadécanoate d'hexyle

25 RMN(^1H , 360MHz) : 4,02(t, 2H) ; 3,86(large q, 2H) ; 2,29(t, 2H) ; 1,60(large m,
4H) ; 1,2-1,4(large m, 28H) ; 0,90(m, 6H) δ ppm.

RMN(^{13}C) : 14,1(q) ; 13,97(q) ; 22,58(t) ; 22,74(t) ; 25,11(t) ; 25,68(t) ; 28,75(t) ;
29,24(t) ; 29,34(t) ; 29,41(t) ; 29,54(t) ; 29,67(t) ; 29,72(t) ; 29,74(t) ;
31,51(t) ; 32,00(t) ; 34,50(t) ; 58,42(t) ; 64,46(t) ; 174,07(s) δ ppm.

30 SM : 340(2, M^+), 84(100), 57(55), 56(58), 43(80).

t. hexadécanoate de (Z)-hex-3-ényle

35 RMN(^1H , 360MHz) : 5,45(m, 1H) ; 5,26(m, 1H) ; 4(t, 2H) ; 3,42(s, 4H) ; 2,2-
3,3(m, 8H) ; 2,0(m, 1H) ; 1,6(m, 8H) ; 1,2(large m, 30H) ; 0,8-1,0(m, 6H)
 δ ppm.

RMN(^{13}C) : 14,14(q) ; 14,24(q) ; 20,63(t) ; 22,73(t) ; 25,02(t) ; 25,59(t) ; 26,37(t) ;
26,72(t) ; 26,82(t) ; 29,20(t) ; 29,32(t) ; 29,40(t) ; 29,51(t) ; 29,73(t) ;
31,97(t) ; 34,39(t) ; 93,77(t) ; 123,83(d) ; 134,50(d) ; 173,93(s) δ ppm.

SM : 83(25), 82(100), 67(38), 55(27), 43(14).

u. hexadécanoate de (E)-3,7-diméthyl-octa-2,6-diényl

5 RMN(^1H , 360MHz) : 0,87(t, 3H) ; 1,26(m, 26H) ; 1,6(s, 3H) ; 1,68(s, 3H) ;
1,70(s, 3H) ; 2,0-2,15(m, 4H) ; 2,30(t, 2H) ; 4,6(d, 2H) ; 5,09(t, 1H) ; 5,35(t,
1H) δ ppm.

10 RMN(^{13}C) : 14,12(q) ; 16,48(q) ; 17,69(q) ; 27,73(t) ; 25,08(t) ; 25,68(t) ; 26,38(t) ;
29,22(t) ; 29,33(t) ; 29,41(t) ; 29,53(t) ; 29,67(t) ; 29,72(t) ; 31,99(t) ;
34,45(t) ; 35,59(t) ; 61,19(t) ; 116,60(d) ; 123,85(d) ; 131,80(s) ; 142,06(s) ;
173,91(s) δ ppm.

SM : 392(0, M^+), 93(94), 69(100), 43(89), 41(70).

Exemple 2

15

Préparation de di-esters

Méthode générale

20 On a utilisé la méthode décrite dans l'Exemple 1, mais en employant la
moitié des quantités molaires du dichlorure de diacyle correspondant
[(CH_2) $_n$ [C(O)Cl] $_2$, n=0 à 6].

Les di-esters suivants ont été préparés selon cette méthode générale :

25

a. oxalate de bis(déc-9-ényl)

P. éb. (four à boules): 200°/40 Pa

IR(CHCl_3) : 2930, 2860, 1770, 1740, 1460, 1312, 1175, 912 cm^{-1}

30 RMN(^1H , 360MHz) : 1,25-1,45(20H) ; 1,74(m, 4H) ; 2,04(large q, J=7Hz, 4H) ;
4,28(t, J=7Hz, 4H) ; 4,93(large d, J=11Hz, 2H) ; 4,99(large d, J=17Hz,
2H) ; 5,80(m, 2H) δ ppm.

RMN(^{13}C) : 158,1(s) ; 139,0(d) ; 114,2(t) ; 67,1(t) ; 33,8(t) ; 29,3(t) ; 29,1(t) ;
29,0(t) ; 28,9(t) ; 28,3(t) ; 25,7(t) δ ppm.

SM : 366(0, M^+), 138(9), 109(13), 96(27), 83(55), 69(45), 55(100).

35

b. malonate de bis(déc-9-ényl)

P. éb. (four à boules): 210°/40 Pa

IR(CHCl_3) : 2940, 2862, 1740, 1465, 1336, 1276, 1155, 915 cm^{-1}

RMN(^1H , 360MHz) : 1,25-1,45(20H) ; 1,64(m, 4H) ; 2,04(large q, J=7Hz, 4H) ; 3,37(s, 2H) ; 4,14(t, J=7Hz, 4H) ; 4,93(large d, J=11Hz, 2H) ; 4,99 (large d, J=17Hz, 2H) ; 5,81(m, 2H) δ ppm.

RMN(^{13}C) : 166,6(s) ; 139,1(d) ; 114,2(t) ; 65,6(t) ; 41,7(t) ; 33,8(t) ; 29,4(t) ; 29,2(t) ; 29,1(t) ; 28,9(t) ; 28,5(t) ; 25,8(t) δ ppm.

SM : 380(0, M⁺), 138(25), 109(21), 105(42), 96(60), 83(100), 68(65), 55(95).

c. butanedioate de bis(déc-9-ényl)

IR(CHCl_3) : 2935, 2860, 1735, 1460, 1160, 995, 910 cm^{-1}

RMN(^1H , 360MHz) : 1,25-1,45(20H) ; 1,63(m, 4H) ; 2,04(large q, J=7Hz, 4H) ; 2,62(s, 4H) ; 4,08(t, J=7Hz, 4H) ; 4,93(large d, J=11Hz, 2H) ; 4,99(large d, J=17Hz, 2H) ; 5,81(m, 2H) δ ppm.

RMN(^{13}C) : 172,3(s) ; 139,1(d) ; 114,2(t) ; 64,9(t) ; 33,8(t) ; 29,4(t) ; 29,3(t) ; 29,2(t) ; 29,1(t) ; 28,9(t) ; 28,7(t) ; 25,9(t) δ ppm.

SM : 394(0, M⁺), 138(10), 119(22), 101(60), 97(38), 83(100), 69(44), 55(76).

d. pentanedioate de bis(déc-9-ényl)

IR(CHCl_3) : 2940, 2880, 1740, 1464, 1180, 1000, 918 cm^{-1}

RMN(^1H , 360MHz) : 1,25-1,45(20H) ; 1,62(m, 4H) ; 1,95(t, J=7, 7Hz, 2H) ; 2,04(large q, J=7Hz, 4H) ; 2,37(t, J=7Hz, 4H) ; 4,06(t, J=7Hz, 4H) ; 4,93(large d, J=11Hz, 2H) ; 4,99(large d, J=17Hz, 2H) ; 5,81(m, 2H) δ ppm.

RMN(^{13}C) : 173,0(s) ; 139,1(d) ; 114,2(t) ; 64,6(t) ; 33,8(t) ; 33,4(t) ; 29,4(t) ; 29,2(t) ; 29,1(t) ; 28,9(t) ; 28,7(t) ; 25,9(t) δ ppm.

SM : 408(0, M⁺), 115(100), 97(14), 87(20), 83(26), 69(19), 55(39).

e. hexanedioate de bis(déc-9-ényl)

IR(CHCl_3) : 2942, 2864, 1740, 1466, 1180, 1000, 918 cm^{-1}

RMN(^1H , 360MHz) : 1,25-1,45(20H) ; 1,55-1,75(8H) ; 2,04(large q, J=7Hz, 4H) ; 2,32(m, 4H) ; 4,06(t, J=7Hz, 4H) ; 4,93(large d, J=11Hz, 2H) ; 4,99(large d, J=17Hz, 2H) ; 5,81(m, 2H) δ ppm.

RMN(^{13}C) : 173,4(s) ; 139,1(d) ; 114,2(t) ; 64,5(t) ; 34,0(t) ; 33,8(t) ; 29,4(t) ; 29,2(t) ; 29,0(t) ; 28,9(t) ; 28,7(t) ; 25,9(t) ; 24,5(t) δ ppm.

SM : 422(0, M⁺), 129(90), 111(64), 101(31), 95(23), 83(60), 67(41), 55(100).

f. oxalate de (E,E)-bis(3,7-diméthyl-octa-2,6-diényl)

IR(CHCl_3) : 2929, 1740, 1449, 1378, 1302, 1168 cm^{-1}

RMN(^1H , 360MHz) : 1,60(s, 6H) ; 1,68(s, 6H) ; 1,75(s, 6H) ; 2,09(8H) ; 4,80(d, $J=7\text{Hz}$, 4H) ; 5,07(m, 2H) ; 5,41(large t, $J=7\text{Hz}$, 2H) δ ppm.

RMN(^{13}C) : 158,0(s) ; 144,3(s) ; 132,0(s) ; 123,6(d) 116,9(d) ; 63,8(t) ; 39,6(t) ; 26,2(t) ; 25,7(q) ; 17,7(q) ; 16,6(q) δ ppm.

5 SM : 362(0, M^+), 135(7), 93(20), 81(29), 69(100).

g. malonate de (E,E)-bis(3,7-diméthyl-octa-2,6-diényl)

IR(CHCl_3) : 2930, 1728, 1447, 1379, 1278, 1149, 983 cm^{-1}

10 RMN(^1H , 360MHz) : 1,60(s, 6H) ; 1,69(s, 6H) ; 1,71(s, 6H) ; 2,08(8H) ; 3,38(s, 2H) ; 4,65(d, $J=7\text{Hz}$, 4H) ; 5,08(m, 2H) ; 5,34(large t, $J=7\text{Hz}$, 2H) δ ppm.

RMN(^{13}C) : 166,6(s) ; 142,9(s) ; 131,9(s) ; 123,7(d) ; 117,8(d) ; 62,4(t) ; 41,7(t) ; 39,6(t) ; 26,4(t) ; 25,7(q) ; 17,7(q) ; 16,5(q) δ ppm.

SM : 376(0, M^+), 136(17), 121(15), 93(39), 81(33), 69(100).

15 h. butanedioate de (E,E)-bis(3,7-diméthyl-octa-2,6-diényl)

IR(CHCl_3) : 2930, 1729, 1446, 1384, 1231, 1162 cm^{-1}

RMN(^1H , 360MHz) : 1,61(s, 6H) ; 1,69(s, 6H) ; 1,70(s, 6H) ; 2,08(8H) ; 2,64(s, 4H) ; 4,62(d, $J=7\text{Hz}$, 4H) ; 5,08(m, 2H) ; 5,34(large t, $J=7\text{Hz}$, 2H) δ ppm.

20 RMN(^{13}C) : 172,3(s) ; 142,3(s) ; 131,8(s) ; 123,8(d) ; 118,3(d) ; 61,7(t) ; 39,6(t) ; 29,3(t) ; 26,4(t) ; 25,7(q) ; 17,7(q) ; 16,5(q) δ ppm.

SM : 390(0, M^+), 136(17), 121(19), 93(62), 81(27), 69(100).

i. pentanedioate de (E,E)-bis(3,7-diméthyl-octa-2,6-diényl)

IR(CHCl_3) : 2930, 1727, 1450, 1232, 1176 cm^{-1}

25 RMN(^1H , 360MHz) : 1,61(s, 6H) ; 1,68(s, 6H) ; 1,70(s, 6H) ; 1,96(m, 2H) ; 2,07(8H) ; 2,37(t, $J=7\text{Hz}$, 4H) ; 4,59(d, $J=7\text{Hz}$, 4H) ; 5,08(m, 2H) ; 5,33(large t, $J=7\text{Hz}$, 2H) δ ppm.

RMN(^{13}C) : 172,9(s) ; 142,2(s) ; 131,8(s) ; 123,8(d) ; 118,4(d) ; 61,4(t) ; 39,6(t) ; 33,4(t) ; 26,3(t) ; 25,7(q) ; 20,3(t) ; 17,7(q) ; 16,5(q) δ ppm.

30 SM : 404(0, M^+), 136(20), 121(18), 93(55), 81(48), 69(100).

j. hexanedioate de (E,E)-bis(3,7-diméthyl-octa-2,6-diényl)

IR(CHCl_3) : 2931, 1727, 1446, 1384, 1233, 1174 cm^{-1}

35 RMN(^1H , 360MHz) : 1,60(s, 6H) ; 1,68(4H) ; 1,68(s, 6H) ; 1,70(6H) ; 2,07(8H) ; 2,33(4H) ; 4,59(d, $J=7\text{Hz}$, 4H) ; 5,08(m, 2H) ; 5,33(large t, $J=7\text{Hz}$, 2H) δ ppm.

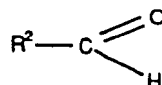
RMN(^{13}C) : 173,3(s) ; 142,2(s) ; 131,8(s) ; 123,8(d) ; 118,4(d) ; 61,3(t) ; 39,8(t) ; 34,0(t) ; 26,4(t) ; 25,7(q) ; 24,5(t) ; 17,7(q) ; 16,5(q) δ ppm.

SM : 418(0, M^+), 135(15), 121(15), 93(52), 81(32), 69(100).

Exemple 3Préparation d'énol-esters

5 Méthode générale

Dans un ballon tricol de 500 ml, sous argon, on a placé 0,162 mole de l'aldéhyde de formule



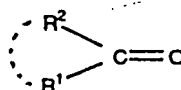
10

approprié, 2,5 g (26 mmole) d'acétate de potassium anhydre, 34,45 g (0,34 mole) de triéthylamine et 250 ml d'anhydride acétique. On a chauffé 6 h à 120°, refroidit à température ambiante, versé sur glace, extrait 3 fois à l'éther de pétrole 30-50°, lavé 6 fois avec 100 ml de NaHCO₃ saturé, puis à l'eau jusqu'à

15 neutralité. On a séché sur Na₂SO₄, filtré, concentré sous vide et distillé sur colonne Vigreux pour obtenir l'énolacétate correspondant à l'aldéhyde de départ, sous forme d'un mélange d'isomères E et Z. Ces derniers ont ensuite été séparés par chromatographie préparative en phase gazeuse.

Lorsqu'on est parti d'une cétone de formule

20



on a suivi une méthode analogue a celle décrite par T. Taapken et al., J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1994, 1439, en dissolvant la cétone dans

25 l'anhydride acétique et traitant avec l'acide p-toluènesulfonique en tant que catalyseur, en éliminant l'acide acétique formé, pour obtenir l'énolacétate correspondant.

Les émolacétates ainsi préparés sont ensuite transformés en émol-esters de formule (I) en procédant comme suit.

30 Dans un ballon tricol de 500 ml sous argon, on a chargé 0,05 mole d'énolacétate et 75 ml de tétrahydrofurane absolu. On a refroidit à -60/-70° (bain neige carbonique/acétone) et introduit goutte à goutte une solution de 6,16 g (0,055 mole) de t-BuOK dans 60 ml de THF absolu (légèrement exothermique, le mélange réactionnel devient jaune intense). On a laissé

35 agiter 1 h à -70° et ajouté goutte à goutte 0,055 mole de chlorure d'acyle approprié en solution dans 25 ml de THF absolu. Après 2 h à -70°, on a retiré

le bain de refroidissement et ajouté rapidement 60 ml de solution saturée de NaHCO_3 (la température monte rapidement à -10°). On a extrait 2 fois à l'éther sulfurique, lavé une fois à NaHCO_3 saturé, une fois à l'eau saturée de sel, séché (Na_2SO_4) et concentré sous vide. Le produit est alors purifié par chromatographie flash (diamètre colonne = 9 cm, hexane/éther 98:2) et, après réunion des fractions intéressantes, concentré à sec sous vide absolu. Selon cette méthode on a préparé les énol-acétates et énol-esters suivants :

a. acétate de 2-(4-tert-butylbenzyl)-1-propényle

10 Isomère (Z)

RMN(^1H , 360MHz, CDCl_3) : 1,32(s, 9H) ; 1,59(s, 3H) ; 2,16(s, 3H) ; 3,43(s, 2H) ; 6,99(large s, 1H) ; 7,10(d, J=8, 2H) ; 7,31(d, J=8, 2H) δ ppm.

RMN(^{13}C , 90MHz, CDCl_3) : 17,4(q) ; 20,8(q) ; 31,4(q) ; 31,4(q) ; 31,4(q) ; 35,3(t) ; 125,3(d) ; 125,3(d) ; 128,3(d) ; 128,3(d) ; 130,5(d) ; 34,4(s) ; 121,2(s) ; 136,0(s) ; 149,0(s) ; 168,3(s) δ ppm.

15

SM : 246(13, M^+) ; m/e, 204(17), 189(73), 171(7), 159(8), 147(31), 129(33), 119(100), 105(9), 91(40), 77(8), 71(7), 57(60), 43(64).

Isomère (E)

20 RMN(^1H , 360MHz, CDCl_3) : 1,32(s, 9H) ; 1,62(s, 3H) ; 2,15(s, 3H) ; 3,24(s, 2H) ; 7,05(large s, 1H) ; 7,12(d, J=8, 2H) ; 7,31(d, J=8, 2H) δ ppm.

RMN(^{13}C , 90MHz, CDCl_3) : 13,6(q) ; 20,8(q) ; 31,4(q) ; 31,4(q) ; 31,4(q) ; 39,8(t) ; 125,3(d) ; 125,3(d) ; 128,4(d) ; 128,4(d) ; 131,2(d) ; 34,4(s) ; 121,4(s) ; 135,9(s) ; 149,2(s) ; 168,3(s) δ ppm.

25

SM : 246(12, M^+) ; m/e, 204(41), 189(100), 171(3), 159(7), 147(42), 131(21), 119(57), 105(9), 91(32), 77(6), 71(8), 57(45), 43(58).

b. acétate de 3,7-diméthyl-1,6-octadiényle

30 Les caractères analytiques de ce composé étaient identiques à ceux publiés dans la littérature (voir, D.P. Simmons et al., ref. citée).

c. octanoate de 3,7-diméthyl-1,6-octadiényle

Isomère (Z)

35 RMN(^1H , 360MHz, CDCl_3) : 0,89(t, J=7, 3H) ; 0,99(d, J=7, 3H) ; 1,30(m, 10H) ; 1,59(s, 3H) ; 1,68(s, 3H) ; 1,94(m, 2H) ; 2,39(t, J=7, 2H) ; 2,68(m, 1H) ; 4,67(dd, $J_1=6$, $J_2=10$, 1H) ; 5,10(m, 1H) ; 7,00(d, J=6, 1H) δ ppm.

RMN(^{13}C , 90MHz, CDCl_3) : 14,1(q) ; 17,6(q) ; 20,9(q) ; 25,7(q) ; 22,6(t) ; 24,8(t) ; 25,9(t) ; 28,9(t) ; 29,0(t) ; 31,7(t) ; 34,2(t) ; 37,4(t) ; 29,4(d) ; 120,1(d) ; 124,5(d) ; 133,1(d) ; 131,3(s) ; 171,0(s) δ ppm.

SM : 280(0, M⁺); m/e, 198(1), 182(2), 154(8), 136(35), 127(100), 121(30), 109(20), 93(12), 82(17), 69(23), 57(96), 41(32).

Isomère (E)

- 5 RMN(¹H, 360MHz, CDCl₃) : 0,89(t, J=7, 3H) ; 1,02(d, J=7, 3H) ; 1,30(m, 10H) ; 1,59(s, 3H) ; 1,68(s, 3H) ; 1,96(m, 2H) ; 2,15(m, 1H) ; 2,36(t, J=7, 2H) ; 5,07(m, 1H) ; 5,29(dd, J₁=8, J₂=12, 1H) ; 7,08(d, J=12, 1H) δ ppm.
- RMN(¹³C, 90MHz, CDCl₃) : 14,1(q) ; 17,7(q) ; 20,9(q) ; 25,7(q) ; 22,6(t) ; 24,7(t) ; 25,7(t) ; 28,9(t) ; 29,1(t) ; 31,6(t) ; 34,1(t) ; 37,2(t) ; 32,0(d) ; 120,4(d) ; 124,3(d) ; 134,6(d) ; 131,5(s) ; 171,2(s) δ ppm.
- 10 SM : 280(0, M⁺); m/e, 198(1), 185(1), 154(7), 136(32), 127(93), 121(26), 109(19), 93(11), 82(15), 69(23), 57(100), 41(32).

d. acétate de 2-méthyl-1-undécényle

- 15 Isomère (Z)
- RMN(¹H, 360MHz, CDCl₃) : 0,88(t, J=7, 3H) ; 1,27(m, 12H) ; 1,39(m, 2H) ; 1,63(divisé s, 3H) ; 2,11(m, 2H) ; 2,13(s, 3H) ; 6,83(large s, 1H) δ ppm.
- RMN(¹³C, 90MHz, CDCl₃) : 14,1(q) ; 17,4(q) ; 20,7(q) ; 22,7(t) ; 27,0(t) ; 29,3-29,6(t) ; 29,3-29,6(t) ; 29,3-29,6(t) ; 29,3-29,6(t) ; 29,3-29,6(t) ; 31,9(t) ; 120,0(d) ; 122,3(s) ; 168,3(s) δ ppm.
- 20 SM : 226(3, M⁺); m/e, 184(33), 166(1), 141(2), 124(3), 110(6), 95(14), 82(15), 71(100), 57(13), 43(50).

Isomère (E)

- 25 RMN(¹H, 360MHz, CDCl₃) : 0,88(t, J=7, 3H) ; 1,27(m, 12H) ; 1,40(m, 2H) ; 1,66(divisé s, 3H) ; 1,95(m, 2H) ; 2,13(s, 3H) ; 6,88(large s, 1H) δ ppm.
- RMN(¹³C, 90MHz, CDCl₃) : 13,6(q) ; 14,1(q) ; 20,8(q) ; 22,7(t) ; 27,6(t) ; 29,2(t) ; 29,3(t) ; 29,5(t) ; 29,6(t) ; 31,9(t) ; 33,9(t) ; 130,2(d) ; 122,0(s) ; 168,3(s) δ ppm.
- 30 SM : 226(2, M⁺); m/e, 184(25), 166(1), 141(2), 123(3), 110(5), 95(12), 81(18), 71(100), 58(9), 43(40).

e. octanoate de 2-méthyl-1-undécényle

Isomère (Z)

- 35 RMN(¹H, 360MHz, CDCl₃) : 0,88(t, J=7, 6H) ; 1,27(m, 22H) ; 1,39(m, 2H) ; 1,52(divisé s, 3H) ; 2,10(t, J=7, 2H) ; 2,37(t, J=7, 2H) ; 6,85(large s, 1H) δ ppm.

RMN(^{13}C , 90MHz, CDCl_3) : 14,0(q) ; 14,1(q) ; 17,4(q) ; 22,6(t) ; 22,7(t) ; 24,9(t) ;
27,1(t) ; 28,9-29,6(t) ; 28,9-29,6(t) ; 28,9-29,6(t) ; 28,9-29,6(t) ; 28,9-29,6(t) ;
28,9-29,6(t) ; 28,9-29,6(t) ; 31,7(t) ; 31,9(t) ; 34,2(t) ; 129,9(d) ; 122,2(s) ;
171,1(s) δ ppm.

5 SM : 310(0, M^+) ; m/e, 184(10), 127(85), 109(10), 95(6), 81(10), 71(25), 57(100),
43(10).

Isomère (E)

10 RMN(^1H , 360MHz, CDCl_3) : 0,88(t, J=7, 6H) ; 1,27(m, 22H) ; 1,40(m, 2H) ;
1,67(divisé s, 3H) ; 1,95(t, J=7, 2H) ; 2,39(t, J=7, 2H) ; 6,89(large s, 1H)
 δ ppm.

15 RMN(^{13}C , 90MHz, CDCl_3) : 13,6(q) ; 14,0(q) ; 14,1(q) ; 22,6(t) ; 22,7(t) ; 24,9(t) ;
27,6(t) ; 28,9-29,6(t) ; 28,9-29,6(t) ; 28,9-29,6(t) ; 28,9-29,6(t) ; 28,9-29,6(t) ;
28,9-29,6(t) ; 31,7(t) ; 31,9(t) ; 34,0(t) ; 34,2(t) ; 130,1(d) ; 121,9(s) ; 171,1(s)
 δ ppm.

SM : 310(0, M^+) ; m/e, 184(10), 127(87), 109(10), 97(7), 81(13), 71(28), 57(100),
43(9).

f. acétate de 1-undécényle

20 Isomère (Z)

RMN(^1H , 360MHz, CDCl_3) : 0,88(t, J=7, 3H) ; 1,28(m, 12H) ; 1,37(m, 2H) ;
2,12(m, 2H) ; 2,14(s, 3H) ; 4,87(dt, $J_1=J_2=6$, 1H) ; 6,99(d, J=6, 1H) δ ppm.

25 RMN(^{13}C , 90MHz, CDCl_3) : 14,1(q) ; 20,8(q) ; 22,7(t) ; 24,4(t) ; 29,2-29,6(t) ;
29,2-29,6(t) ; 29,2-29,6(t) ; 29,2-29,6(t) ; 29,2-29,6(t) ; 31,9(t) ; 114,4(d) ;
134,0(d) ; 168,2(s) δ ppm.

SM : 212(0, M^+) ; m/e, 170(1), 152(3), 124(5), 110(6), 96(26), 82(34), 68(18),
57(33), 43(100).

Isomère (E)

30 RMN(^1H , 360MHz, CDCl_3) : 0,88(t, J=7, 3H) ; 1,27(m, 12H) ; 1,37(m, 2H) ;
1,99(q, J=7, 2H) ; 2,11(s, 3H) ; 5,41(dt, $J_1=7$, $J_2=12$, 1H) ; 7,06(d, J=12, 1H)
 δ ppm.

35 RMN(^{13}C , 90MHz, CDCl_3) : 14,1(q) ; 20,7(q) ; 22,7(t) ; 27,3(t) ; 29,1-29,6(t) ;
29,1-29,6(t) ; 29,1-29,6(t) ; 29,1-29,6(t) ; 29,1-29,6(t) ; 31,9(t) ; 115,1(d) ;
135,4(d) ; 168,3(s) δ ppm.

SM : 212(0, M^+) ; m/e, 170(1), 152(4), 124(7), 110(8), 96(34), 82(41), 68(19),
57(39), 43(100).

g. acétate de 3-méthyl-5-phényl-1-pentényle

Isomère (Z)

5 RMN(^1H , 360MHz, CDCl_3) : 1,02(d, J=7, 3H) ; 1,54(m, 1H) ; 1,69(m, 1H) ;
2,10(s, 3H) ; 2,48-2,78(m, 3H) ; 4,72(dd, $J_1=6$, $J_2=10$, 1H) ; 7,03(d, J=6,
1H) ; 7,17(m, 3H) ; 7,26(m, 2H) δ ppm.

RMN(^{13}C , 90MHz, CDCl_3) : 20,7(q) ; 21,0(q) ; 33,7(t) ; 38,9(t) ; 29,2(d) ;
119,8(d) ; 125,6(d) ; 128,2(d) ; 128,2(d) ; 128,4(d) ; 128,4(d) ; 133,4(d) ;
142,5(s) ; 168,1(s) δ ppm.

10 SM : 218(1, M^+) ; m/e, 176(3), 158(39), 143(27), 131(10), 117(6), 104(16), 91(45),
71(43), 65(13), 51(7), 43(100).

Isomère (E)

15 RMN(^1H , 360MHz, CDCl_3) : 1,06(d, J=7, 3H) ; 1,62(m, 2H) ; 2,12(s, 3H) ;
2,18(m, 1H) ; 2,60(m, 2H) ; 5,33(dd, $J_1=9$, $J_2=13$, 1H) ; 7,09(d, J=13, 1H) ;
7,17(m, 3H) ; 7,27(m, 2H) δ ppm.

RMN(^{13}C , 90MHz, CDCl_3) : 20,7(q) ; 21,0(q) ; 33,5(t) ; 38,8(t) ; 32,1(d) ;
120,3(d) ; 125,7(d) ; 128,3(d) ; 128,3(d) ; 128,4(d) ; 128,4(d) ; 134,9(d) ;
142,3(s) ; 168,3(s) δ ppm.

20 SM : 218(1, M^+) ; m/e, 176(4), 158(34), 143(25), 131(9), 117(5), 104(16), 91(44),
71(48), 65(12), 51(6), 43(100).

h. octanoate de 3-méthyl-5-phényl-1-pentényle

Isomère (Z)

25 RMN(^1H , 360MHz, CDCl_3) : 0,89(t, J=7, 3H) ; 1,02(d, J=7, 3H) ; 1,30(m, 8H) ;
1,49-1,76(m, 4H) ; 2,36(t, J=7, 2H) ; 2,48-2,78(m, 3H) ; 4,72(dd, $J_1=7$,
 $J_2=10$, 1H) ; 7,05(d, J=7, 1H) ; 7,17(m, 3H) ; 7,26(m, 2H) δ ppm.

RMN(^{13}C , 90MHz, CDCl_3) : 14,1(q) ; 21,0(q) ; 22,6(t) ; 24,7(t) ; 28,9(t) ; 29,0(t) ;
31,7(t) ; 33,7(t) ; 34,1(t) ; 38,9(t) ; 29,3(d) ; 119,7(d) ; 125,6(d) ; 128,2(d) ;
128,2(d) ; 128,4(d) ; 128,4(d) ; 133,4(d) ; 142,5(s) ; 171,0(s) δ ppm.

30 SM : 308(0, M^+) ; m/e, 176(8), 158(78), 143(18), 127(100), 104(36), 91(51), 71(10),
57(71), 43(14).

Isomère (E)

35 RMN(^1H , 360MHz, CDCl_3) : 0,89(t, J=7, 3H) ; 1,07(d, J=7, 3H) ; 1,30(m, 8H) ;
1,65(m, 4H) ; 2,18(m, 1H) ; 2,37(t, J=7, 2H) ; 2,60(m, 2H) ; 5,33(dd, $J_1=8$,
 $J_2=12$, 1H) ; 7,10(d, J=12, 1H) ; 7,17(m, 3H) ; 7,27(m, 2H) δ ppm.

RMN(^{13}C , 90MHz, CDCl_3) : 14,1(q) ; 21,0(q) ; 22,6(t) ; 24,7(t) ; 28,9(t) ; 29,0(t) ;
31,6(t) ; 33,6(t) ; 34,1(t) ; 38,9(t) ; 32,1(d) ; 120,1(d) ; 125,7(d) ; 128,3(d) ;
128,3(d) ; 128,4(d) ; 128,4(d) ; 135,0(d) ; 142,54(s) ; 171,1(s) δ ppm.

SM : 308(0, M⁺); m/e, 198(1), 176(10), 158(66), 143(20), 127(95), 104(34), 91(56), 71(13), 57(100), 43(20).

i. 3-acétoxy-2-pentyl-2-cyclopentène-1-acétate de méthyle

5 RMN(¹H, 360MHz, CDCl₃) : 0,88(t, J=7, 3H) ; 1,28(m, 5H) ; 1,41(m, 1H) ; 1,61(m, 1H) ; 1,79(m, 1H) ; 2,14(s, 3H) ; 2,03-2,26(m, 3H) ; 2,46(m, 2H) ; 2,56(dd, J₁=4, J₂=15, 1H) ; 3,04(m, 1H) ; 3,68(s, 3H) δ ppm.
 RMN(¹³C, 90MHz, CDCl₃) : 14,0(q) ; 20,7(q) ; 51,5(q) ; 22,4(t) ; 24,5(t) ; 26,8(t) ; 27,2(t) ; 29,6(t) ; 31,7(t) ; 38,6(t) ; 39,7(d) ; 128,3(s) ; 145,4(s) ; 168,5(s) ;
 10 173,2(s) δ ppm.
 SM : 268(1, M⁺); m/e, 226(10), 208(2), 195(3), 169(3), 153(100), 137(4), 123(3), 109(10), 97(35), 83(10), 67(9), 55(8), 43(31).

j. 3-octanoyloxy-2-pentyl-1-cyclopentène-1-acétate de méthyle

15 RMN(¹H, 360MHz, CDCl₃) : 0,88(t, J=7, 3H) ; 0,89(t, J=7, 3H) ; 1,30(m, 14H) ; 1,53-1,72(m, 3H) ; 1,79(m, 1H) ; 2,08(m, 1H) ; 2,19(m, 2H) ; 2,31-2,51(m, 4H) ; 2,57(dd, J₁=4, J₂=15, 1H) ; 3,05(m, 1H) ; 3,68(s, 3H) δ ppm.
 RMN(¹³C, 90MHz, CDCl₃) : 14,0(q) ; 14,1(q) ; 51,5(q) ; 22,4(t) ; 22,6(t) ; 24,5(t) ; 25,0(t) ; 26,8(t) ; 27,1(t) ; 28,9(t) ; 29,1(t) ; 29,6(t) ; 31,7(t) ; 31,7(t) ; 34,2(t) ;
 20 38,6(t) ; 39,6(d) ; 128,2(s) ; 145,3(s) ; 171,5(s) ; 173,3(s) δ ppm.
 SM : 352(0, M⁺); m/e, 279(2), 226(92), 208(3), 194(4), 169(4), 153(100), 127(12), 109(7), 97(6), 81(5), 67(5), 57(22), 43(10).

25

Exemple 4

Essai sur textiles

Plusieurs tests ont été exécutés sur des textiles, dans des conditions variées,
 30 ces textiles ayant été traités selon la méthode générale suivante.

Méthode générale de traitement des textiles

Une serviette éponge standard de 32 g a été placée dans un récipient Linitest®
 35 (origine : Hanau, Allemagne) contenant 1,3 g d'une base standard de détergent en poudre comprenant 1% en poids de lipase (Lipolase® 100T ; origine : Novo Nordisk, Danemark) et 260 ml d'eau. La serviette a été lavée pendant 30 min à 40°. Elle a ensuite été sortie du récipient et rincée à l'aide de

3x200 ml d'eau. Par la suite on l'a immergée pendant 5 min dans 200 ml d'eau contenant 0,6 g d'une base d'adoucissant textile qui comprenait un certain pourcentage en poids, compris entre 0,05 et 1%, de composé (I) selon l'invention ou, le cas échéant, de l'alcool, aldéhyde ou cétone correspondants.

- 5 La serviette a alors été essorée sans avoir été rincée et séchée sur une corde à linge.

Cette méthode équivaut à un lavage dans une vraie machine à laver de 5 kg de linge dans environ 20 l d'eau, avec un rinçage de 4x20 l d'eau, l'adoucissant étant appliqué dans la dernière eau de rinçage.

- 10 La base adoucissante textile utilisée avait la composition suivante :

	<u>Ingrédients</u>	<u>% en poids</u>
	Arquad 2 HT ¹⁾ (75%)	5,00
	Formalin (40%)	0,20
15	Eau déminéralisée	94,69
	Colorant ²⁾	0,11
	Total	100,00

- 20 1) origine : Akzo, Hollande

- 2) Colanyl Blau AR/sol. à 10% ; origine : Hoechst, Allemagne

- 25 Dans deux essais séparés, des serviettes éponge ont été traitées selon cette méthode générale, en utilisant en tant qu'additif de l'adoucissant textile respectivement de l'hexadécanoate de déc-9-ényle (1% en poids) dans l'essai A et déc-9-én-1-ol (1% en poids) dans l'essai B.

- Les deux serviettes ont été soumises pour évaluation à un test à l'aveugle 24 h après avoir été sorties de l'appareil Linitest®. Le panel d'évaluation était
- 30 constitué par huit personnes, auxquelles on avait fourni au départ une mouillette qui avait été trempée dans du déc-9-én-1-ol afin de les familiariser avec l'odeur de ce composé. Le panel devait par la suite sentir les deux serviettes susmentionnées et indiquer s'ils pouvaient identifier dans l'une ou l'autre des serviettes l'odeur du déc-9-én-1-ol. Cinq des huit membres du
- 35 panel ont reconnu l'odeur de cet alcool dans la serviette traitée dans l'essai A et indiqué qu'elle était très puissante, alors que seul un de ceux-ci a reconnu la même odeur sur la serviette traitée dans l'essai B.

Une évaluation supplémentaire des deux serviettes effectuée par le même panel, dans des conditions identiques, 24 h plus tard, c'est-à-dire 48 h après que les serviettes aient été sorties de l'appareil Linitest[®], a révélé qu'aucun des membres du panel ne pouvait identifier l'odeur du déc-9-én-1-ol sur la serviette de l'essai B, alors que six d'entre eux l'ont identifiée sans hésitation sur la serviette sortie de l'essai A.

Des résultats similaires ont été obtenus lorsque les deux composés susmentionnés étaient présents dans l'adoucissant textile à raison de 0,5% en poids.

Exemple 5

Essai sur textiles

Neuf serviettes éponge standard (32 g chacune), numérotées de 1 à 9, ont été traitées séparément et de façon identique comme il est décrit dans l'Exemple 4, le seul élément changeant étant l'additif incorporé dans l'adoucissant textile (à 1% en poids) et décrit dans le Tableau 1 ci-après.

TABLEAU 1

SERVIETTE	ADDITIF DE L'ADOUCISSANT
1	déc-9-én-1-ol
2	octanoate de déc-9-ényle
3	nonanoate de déc-9-ényle
4	décanoate de déc-9-ényle
5	undécanoate de déc-9-ényle
6	dodécanoate de déc-9-ényle
7	tridécanoate de déc-9-ényle
8	tétradécanoate de déc-9-ényle
9	pentadécanoate de déc-9-ényle

24 H après avoir été enlevées des machines Linitest[®], les neuf serviettes éponge ont été soumises pour évaluation à l'aveugle à un panel constitué de dix personnes, lesquelles, après avoir senti le déc-9-én-1-ol sur une mouillette, devaient indiquer si elles reconnaissaient l'odeur de cet alcool sur une ou plusieurs serviettes. Le résultat de cette évaluation est résumé dans le Tableau 2 ci-après (seules les identifications catégoriques ont été prises en considération) :

TABLEAU 2

SERVIETTE	Nombre de membres du panel ayant reconnu l'odeur
1	0
2	10
3	8
4	3
5	6
6	10
7	8
8	7
9	9

5 Dans un test similaire effectué 48 h après avoir enlevé les serviettes des machines Linitest[®], les membres du panel étaient toujours unanimes en ce qui concernait la serviette 1, c'est-à-dire qu'ils ne pouvaient pas sentir l'odeur du déc-9-én-1-ol sur cette serviette, alors qu'une majorité d'entre eux la jugeait toujours très intense sur toutes les autres serviettes.

10

Exemple 6Essai sur textiles

15 Six serviettes éponge standard (32 g chacune), numérotées de 1 à 6, ont été traitées séparément et de façon identique comme il est décrit dans l'Exemple 4, le seul élément changeant étant l'additif incorporé (à 1% en poids) dans l'adoucissant textile et décrit dans le Tableau 3 ci-après :

TABLEAU 3

20

SERVIETTE	ADDITIF DE L'ADOUCISSANT
1	déc-9-én-1-ol
2	oxalate de bis(déc-9-ényl)
3	malonate de bis(déc-9-ényl)
4	butanedioate de bis(déc-9-ényl)
5	pentanedioate de bis(déc-9-ényl)
6	hexanedioate de bis(déc-9-ényl)

24 H après avoir été enlevées des machines Linitest[®], les six serviettes éponge ont été soumises pour évaluation à l'aveugle à un panel constitué de dix personnes, lesquelles, après avoir senti le déc-9-én-1-ol sur une mouillette, devaient indiquer si elles reconnaissaient l'odeur de cet alcool sur une ou plusieurs serviettes. Le résultat de cette évaluation est résumé dans le Tableau 4 ci-après (seules les identifications catégoriques ont été prises en considération) :

10

TABLEAU 4

SERVIETTE	Nombre de membres du panel ayant reconnu l'odeur après 24 h
1	0
2	10
3	6
4	8
5	9
6	7

Le même test, effectué 48 h après avoir sorti les serviettes des machines Linitest[®], a produit les résultats résumés dans le Tableau 5 ci-après :

15

TABLEAU 5

SERVIETTE	Nombre de membres du panel ayant reconnu l'odeur après 48 h
1	0
2	10
3	7
4	6
5	8
6	7

20

Exemple 7Essai sur textiles

- 5 Six serviettes éponge standard (32 g chacune), numérotées de 1 à 6, ont été
traitées séparément et de façon identique comme il est décrit dans
l'Exemple 4. Le contenu en lipase du détergent était maintenant de 3% en
poids et la quantité d'adoucissant ajouté à la dernière eau de rinçage était
maintenant de 1,2 g. L'additif incorporé (à 1% en poids) dans l'adoucissant
10 textile dans chaque cas est inscrit au Tableau 6 suivant :

TABLEAU 6

SERVIETTE	ADDITIF DE L'ADOUCISSANT
1	(E)-3,7-diméthyl-octa-2,6-dién-1-ol
2	oxalate de (E,E)-bis(3,7-diméthyl-octa-2,6-diényl)
3	malonate de (E,E)-bis(3,7-diméthyl-octa-2,6-diényl)
4	butanedioate de (E,E)-bis(3,7-diméthyl-octa-2,6-diényl)
5	pentanedioate de (E,E)-bis(3,7-diméthyl-octa-2,6-diényl)
6	hexanedioate de (E,E)-bis(3,7-diméthyl-octa-2,6-diényl)

15

- 24 H après avoir été enlevées des machines Linitest[®], les six serviettes
éponge ont été soumises pour évaluation à l'aveugle à un panel constitué de
dix personnes, lesquelles, après avoir senti le (E)-3,7-diméthyl-octa-2,6-dién-1-
20 ol sur une mouillette, devaient indiquer si elles reconnaissaient l'odeur de
cet alcool sur une ou plusieurs serviettes. Le résultat de cette évaluation est
résumé dans le Tableau 7 ci-après (seules les identifications catégoriques ont
été prises en considération) :

25

TABLEAU 7

SERVIETTE	Nombre de membres du panel ayant reconnu l'odeur
1	2
2	7
3	7
4	9
5	7
6	8

5

Exemple 8Essai sur textiles

Deux serviettes éponge standard (32 g chacune), numérotées 1 et 2, ont été
 10 traitées séparément et de façon identique comme il est décrit dans
 l'Exemple 4, le seul élément changeant étant l'additif incorporé dans
 l'adoucissant textile et décrit dans le Tableau 8 ci-après :

15 TABLEAU 8

SERVIETTE	ADDITIF DE L'ADOUCISSANT
1	3,7-diméthyl-oct-6-én-1-ol
2	hexadécanoate de 3,7-diméthyl-oct- 6-ényle

24 H après avoir été enlevées des machines Linitest[®], les deux serviettes
 éponge ont été soumises pour évaluation à l'aveugle à un panel constitué de
 20 onze personnes, lesquelles, après avoir senti le (E)-3,7-diméthyl-oct-6-én-1-ol
 sur une mouillette, devaient indiquer si elles reconnaissaient l'odeur de cet
 alcool sur l'une ou l'autre des serviettes. Le résultat de cette évaluation est
 résumé dans le Tableau 9 ci-après (seules les identifications catégoriques ont
 été prises en considération) :

25

TABLEAU 9

SERVIETTE	Nombre de membres du panel ayant reconnu l'odeur
1	0
2	7

Un test similaire a été effectué avec deux serviettes traitées avec la même base adoucissante mais contenant seulement 0,5% en poids des composés répertoriés dans le Tableau 8. L'évaluation du panel a montré qu'aucun des membres du panel ne pouvait identifier l'odeur de l'alcool sur la serviette 1, alors que 7 des 11 membres du panel étaient sûrs de la sentir sur la serviette 2. Des résultats analogues ont encore été obtenus avec un dosage de 0,1% en poids des composés susmentionnés.

Exemple 915 Essai sur textiles

Trois serviettes éponge standard (32 g chacune), numérotées de 1 à 3, ont été traitées séparément et de façon identique comme il est décrit dans l'Exemple 4, le seul élément changeant étant l'additif incorporé (à 1% en poids) dans l'adoucissant textile et décrit dans le Tableau 10 ci-après :

TABLEAU 10

SERVIETTE	ADDITIF DE L'ADOUCISSANT
1	3-méthyl-5-phénylpentan-1-ol
2	octanoate de 3-méthyl-5-phénylpentyle
3	hexadécanoate de 3-méthyl-5-phénylpentyle

25 24 H après avoir été enlevées des machines Linitest[®], les trois serviettes éponge ont été soumises pour évaluation à l'aveugle à un panel constitué de dix personnes, lesquelles, après avoir senti le 3-méthyl-5-phénylpentan-1-ol sur une mouillette, devaient indiquer si elles reconnaissaient l'odeur de cet

alcool sur une ou plusieurs serviettes. Le résultat de cette évaluation est résumé dans le Tableau 11 ci-après (seules les identifications catégoriques ont été prises en considération) :

5 TABLEAU 11

SERVIETTE	Nombre de membres du panel ayant reconnu l'odeur
1	2
2	6
3	5

Exemple 10

10

Essai sur textiles

Trois serviettes éponge standard (32 g chacune) ont été traitées séparément en suivant la méthode générale décrite dans l'Exemple 4, deux de ces serviettes (1 et 2) en utilisant du déc-9-én-1-ol en tant qu'additif de l'adoucissant, et la
15 serviette 3 en utilisant comme additif de l'hexadécanoate de déc-9-ényle, ces additifs ayant été ajoutés à l'adoucissant textile dans une concentration de 0,5% en poids.

Les trois serviettes ont été évaluées à l'aveugle par un panel de 12 personnes
20 24 h après avoir été sorties des machines Linitest®. On a demandé aux membres du panel s'ils pouvaient discerner une différence quelconque entre les serviettes et, le cas échéant, s'ils pouvaient qualifier cette différence. Le panel avait senti auparavant des mouillettes trempées dans du déc-9-én-1-ol, et était conscient que l'on attendait une évaluation des trois serviettes eu
25 égard l'odeur particulière de ce composé.

En résultat de l'évaluation, 8 des 12 membres du panel ont choisi la serviette 3 comme étant celle qui était olfactivement distincte et ont indiqué qu'elle développait l'odeur caractéristique du déc-9-én-1-ol, alors que les deux autres n'exhalaient aucune odeur distinctive.

30 Le même test a été effectué avec 1% d'additif dans l'adoucissant, au lieu de 0,5%. Dans ce cas, 9 des 12 membres du panel ont de nouveau choisi la serviette 3 comme étant celle qui développait l'odeur de l'alcool susmentionné et ont jugé que cette odeur était encore plus puissante que dans

le test précédent. D'autre part, le panel a trouvé que les deux autres serviettes n'avaient toujours pas de fragrance distinctive.

5

Exemple 11Essai sur textiles

Deux serviettes éponge standard (32 g chacune), numérotées 1 et 2, ont été
10 traitées séparément et de façon identique comme il est décrit dans
l'Exemple 4, le seul élément changeant étant l'additif incorporé dans
l'adoucissant textile, à raison de 0,05% en poids, et décrit dans le Tableau 12 ci-
après :

15

TABLEAU 12

SERVIETTE	ADDITIF DE L'ADOUCISSANT
1	3,7-diméthyl-2,6-octadién-1-ol
2	hexadécanoate de 3,7-diméthyl-2,6-octadiényle

24 H après avoir été enlevées des machines Linitest[®], les deux serviettes
20 éponge ont été soumises pour évaluation à l'aveugle à un panel constitué de
douze personnes, lesquelles, après avoir senti le 3,7-diméthyl-2,6-octadién-1-
ol sur une mouillette, devaient indiquer si elles reconnaissaient l'odeur de
cet alcool sur l'une ou l'autre des serviettes. Le résultat de cette évaluation est
résumé dans le Tableau 13 ci-après (seules les identifications catégoriques ont
25 été prises en considération) :

TABLEAU 13

SERVIETTE	Nombre de membres du panel ayant reconnu l'odeur
1	0
2	8

Exemple 12Essai sur textiles

- 5 Deux serviettes éponge standard (32 g chacune), numérotées 1 et 2, ont été traitées séparément et de façon identique comme il est décrit dans l'Exemple 4, mais en ajoutant à l'adoucissant textile 1% en poids des additifs cités dans le Tableau 14 ci-après :

10 TABLEAU 14

SERVIETTE	ADDITIF DE L'ADOUCISSANT
1	3,7-diméthyl-6-octénal
2	octanoate de 3,7-diméthyl-1,6-octadiényle

- 24 H après avoir été enlevées des machines Linitest[®], les deux serviettes éponge ont été soumises pour évaluation à l'aveugle à un panel constitué de
 15 onze personnes, lesquelles, après avoir senti le 3,7-diméthyl-6-octénal sur une mouillette, devaient indiquer si elles reconnaissaient l'odeur de cet aldéhyde sur l'une ou l'autre des serviettes. Le résultat de cette évaluation est résumé dans le Tableau 15 ci-après (seules les identifications catégoriques ont été prises en considération) :

20

TABLEAU 15

SERVIETTE	Nombre de membres du panel ayant reconnu l'odeur
1	4
2	11

25

Exemple 13Essai sur textiles

- Deux serviettes éponge standard (32 g chacune), numérotées 1 et 2, ont été
 30 traitées séparément et de façon identique comme il est décrit dans

l'Exemple 4, le seul élément changeant étant l'additif incorporé (à 1% en poids) dans l'adoucissant textile et décrit dans le Tableau 16 ci-après :

5 TABLEAU 16

SERVIETTE	ADDITIF DE L'ADOUCISSANT
1	3-méthyl-5-phényl-1-pentanal
2	octanoate de 3-méthyl-5-phényl-1-pentényle

24 H après avoir été enlevées des machines Linitest[®], les deux serviettes éponge ont été soumises pour évaluation à l'aveugle à un panel constitué de
 10 douze personnes, lesquelles, après avoir senti le 3-méthyl-5-phényl-1-pentanal sur une mouillette, devaient indiquer si elles reconnaissaient l'odeur de cet aldéhyde sur l'une ou l'autre des serviettes. Le résultat de cette évaluation est résumé dans le Tableau 17 ci-après (seules les identifications catégoriques ont été prises en considération) :

15

TABLEAU 17

SERVIETTE	Nombre de membres du panel ayant reconnu l'odeur
1	2
2	8

20

Exemple 14Essai sur textiles

Trois serviettes éponge standard (32 g chacune) ont été traitées séparément en
 25 suivant la méthode générale décrite dans l'Exemple 4, deux de ces serviettes (1 et 2) en utilisant du 2-méthyl-1-undécanal en tant qu'additif de l'adoucissant, et la serviette 3 en utilisant comme additif de l'octanoate de 2-méthyl-1-undécényle, ces additifs ayant été ajoutés à l'adoucissant textile dans une concentration de 0,1% en poids.

Les trois serviettes ont été évaluées à l'aveugle par un panel de 12 personnes 24 h après avoir été sorties des machines Linitest[®]. On a demandé aux membres du panel s'ils pouvaient discerner une différence quelconque entre les serviettes et, le cas échéant, s'ils pouvaient qualifier cette différence. Le
5 panel avait senti auparavant des mouillettes trempées dans du 2-méthyl-1-undécanal, et était conscient que l'on attendait une évaluation des trois serviettes eu égard l'odeur particulière de ce composé.
En résultat de l'évaluation, 10 des 12 membres du panel ont choisi la serviette 3 comme étant celle qui était olfactivement distincte et ont indiqué
10 qu'elle développait l'odeur caractéristique du 2-méthyl-1-undécanal, alors que les deux autres n'exhalaient aucune odeur distinctive.

Exemple 15

15

Essai sur textiles traités dans une machine à laver

Deux lots standard de textiles en coton, comprenant chacun 30 serviettes éponge (32 g chacune) ont été placés dans deux machines à laver séparées,
20 chacune contenant 130 g d'une base standard de détergent en poudre comprenant 1% en poids de lipase (Lipolase[®] 100T ; origine : Novo Nordisk, Danemark) placée dans le compartiment à détergent. Dans le récipient destiné à l'adoucissant, on a placé dans l'un des cas 100 g d'une base adoucissante telle que décrite à l'Exemple 4 parfumée avec 0,1% en poids de 2-méthyl-1-undécanal, alors que l'adoucissant (100 g) placé dans la deuxième machine
25 contenait 0,1% en poids d'octanoate de 2-méthyl-1-undécényle. Les lots de serviettes ont ensuite été lavés avec un cycle de lavage normal, à 40°, sans prélavage, et séchés à l'air.

Les lots de serviettes ont été évalués à l'aveugle 24 h après leur sortie de la machine par un panel de 36 personnes. Ces dernières devaient indiquer si
30 elles trouvaient une distinction quelconque dans l'odeur de trois lots de serviettes, parmi lesquels deux étaient identiques et avaient été traités avec l'adoucissant contenant le 2-méthyl-1-undécanal (lots 1 et 2) et le troisième avait été traité avec l'octanoate de 2-méthyl-1-undécényle (lot 3), sans qualifier la nature du caractère distinctif. Par ailleurs, on leur demandait
35 également d'indiquer si l'un des lots possédait une odeur plus intense.

Des 36 panélistes, 24 ont identifié le lot de textiles 3 comme étant celui qui différait des deux autres, d'un point de vue olfactif, et indiqué que ce lot développait une odeur plus intense que les deux autres.

Un test analogue a été exécuté mais avec deux lots de textiles uniquement, le lot A ayant été traité avec un adoucissant qui contenait 0,05% en poids de 2-méthyl-1-undécanal et le lot B avec un adoucissant contenant 0,05% en poids de l'énol-ester correspondant, à savoir le 2-méthyl-1-undécényle.

- 5 Le panel de 36 personnes qui a évalué l'odeur des deux lots de textiles A et B, sans connaître la nature des ingrédients de parfumage, devait indiquer lequel des lots exhalait une odeur plus intense et lequel était préféré du point de vue de la perception de fraîcheur et propreté du linge.
- De l'avis catégorique de 32 parmi les 36 panélistes, le lot de textiles B était
- 10 beaucoup plus "parfumé" que le lot A et était perçu comme plus propre, avec une odeur plus fraîche.

Exemple 16

15

Essais sur textiles traités dans une machine à laver

On a préparé une composition parfumante de base en mélangeant les ingrédients suivants :

20

	<u>Ingrédients</u>	<u>% en poids</u>
	Acétate de benzyle	30
	Acétate de 1,1-diméthyl-2-phényléthyle	25
	10-Undécénal	3
25	Aldéhyde hexylcinnamique	150
	Anthranilate de méthyle dist.	10
	Cedroxyde ® 1)	40
	Ambrox ® 2) DL à 10% *	2
	Acétate de verdyle 3)	30
30	α -Damascone à 10% *	3
	Dihydromyrcenol 4)	80
	Dynascone ® 5) à 10% *	2
	Eugénol	7
	Exaltex ® 6)	50
35	Galbex ® 7) 183	8
	Geranyl nitrile	1
	Indol à 10% **	5
	Italia ® 8)	20

	Isoeugénol	3
	Lilial ® 9)	50
	Linalol	30
	Lorysia ® 10)	50
5	Mayol ® 11)	10
	Hédione ® 12)	50
	Oxyde de rose 13) à 10% *	5
	Phénéthylol	60
	Polysantol ® 14)	3
10	Essence d'orange	40
	Salicylate de benzyle	30
	Scentenal ® 15)	3
	Terpinéol	25
	Veloutone 16)	2
15	Verdox ® 17)	20
	β-Naphtol méthyl-éther	2
	Zestover ® 18)	1
	Total	850
20		
	* dans le dipropylèneglycol (DIPG)	
	** dans la triéthanolamine	
	1) triméthyl-13-oxabicyclo[10.1.0]tridéca-4,8-diène ; origine : Firmenich SA, Genève, Suisse	
25	2) dodécahydro-3,6,6,9a-tétraméthyl-naphto[2,1-b]furane ; origine : Firmenich SA, Genève, Suisse	
	3) acétate de tricyclo[5.2.1.0 ^{2,6}]déc-3-én-8-yle ; origine : Givaudan-Roure, Vernier, Suisse	
	4) 2,6-diméthyl-7-octén-2-ol ; origine : International Flavors & Fragrances, USA	
30	5) 1-(5,5-diméthyl-1-cyclohex-1-yl)-4-pentén-1-one ; origine : Firmenich SA, Genève, Suisse	
	6) oxacyclohexadécane-2-one ; origine : Firmenich SA, Genève, Suisse	
	7) origine : Firmenich SA, Genève, Suisse	
35	8) méthylionone ; origine : Firmenich SA, Genève, Suisse	
	9) 3-(4-tert-butyl-1-phényl)-2-méthylpropanal ; origine : Givaudan-Roure, Vernier, Suisse	

- 10) acétate de 4-(1,1-diméthyléthyl)-cyclohexanol ; origine : Firmenich SA, Genève, Suisse
- 11) cis-4-(1-méthyléthyl)-cyclohexaneméthanol ; origine : Firmenich SA, Genève, Suisse
- 5 12) ester méthylique de l'acide 3-oxo-1-pentyl-cyclopentaneacétique ; origine : Firmenich SA, Genève, Suisse
- 13) origine : Firmenich SA, Genève, Suisse
- 14) 3,3-diméthyl-5-(2,2,3-triméthyl-3-cyclopentén-1-yl)-4-pentén-2-ol ; origine : Firmenich SA, Genève, Suisse
- 10 15) octahydro-5-méthoxy-4,7-méthano-1H-indène-2-carboxaldéhyde ; origine : Firmenich SA, Genève, Suisse
- 16) 2,2,5-triméthyl-5-pentyl-cyclopentanone ; origine : Firmenich SA, Genève, Suisse
- 17) acétate de 2-tert-butyl-cyclohexanyle ; origine : International Flavors & Fragrances, USA
- 15 18) 2,4-diméthyl-3-cyclohexène-1-carbaldéhyde ; origine : Firmenich SA, Genève, Suisse

20 Avec cette composition de base, on a préparé deux compositions parfumantes par addition de 150 parties en poids de géraniol ou 3,7-diméthyl-octa-2,6-diéno (composition A), respectivement 150 parties en poids d'hexadécanoate de 3,7-diméthyl-octa-2,6-diényl (composition B).

Ces deux compositions parfumantes ont ensuite été ajoutées, à raison de 0,6% en poids, à une base d'adoucissant textile non parfumée pour préparer deux 25 échantillons, A et respectivement B, d'adoucissant parfumé.

Dans deux machines à laver le linge identiques, on a traité deux lots standard de textiles, comportant chacun 1400 g de linge varié, comprenant des tissus éponge, des textiles en coton et des textiles en mélange coton/polyester. Chaque machine a été chargée avec 130 g d'une base détergente standard non 30 parfumée contenant 1% de lipase (Lipolase® 100T). L'une des machines a également été chargée avec 100 g de l'échantillon A d'adoucissant, comportant le géraniol, alors que dans la deuxième machine on a ajouté 100 g de l'échantillon d'adoucissant B.

Le linge a ensuite été lavé à 40° dans un cycle de lavage normal, sans 35 pré-lavage, et séché à l'air pendant 24 h.

Trois lots de textiles, dont deux étaient identiques et avaient été traités avec l'échantillon A et le troisième avec l'échantillon B, ont ensuite été évalués à l'aveugle par un panel de 20 personnes, qui devaient identifier le lot de

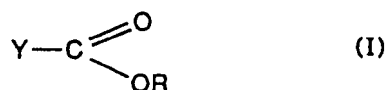
textiles possédant une odeur distincte des deux autres, sans qualifier la nature du caractère distinctif. Les panélistes devaient également indiquer lequel des lots de textiles était le plus parfumé.

- 5 En résultat de ce test, 14 panélistes percevaient une distinction dans l'odeur du lot de textiles traité avec l'échantillon B de l'adoucissant textile, alors que 10 parmi ces 14 ont indiqué que ce même lot était le plus parfumé.

Lorsqu'on a répété l'évaluation après 48 h de séchage à l'air, on a obtenu des résultats analogues.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour le parfumage de textiles soumis au lavage en présence d'un détergent contenant une lipase, suivi facultativement d'un traitement avec un adoucissant textile, le procédé étant caractérisé en ce que ledit détergent et/ou ledit adoucissant contiennent un composé de formule



10

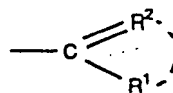
dans laquelle

- a. R représente un radical dérivé d'un alcool odorant de formule ROH et Y représente un radical alkyle de C₇ à C₂₄, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ou un groupe $-(\text{CH}_2)_n\text{COOR}$ dans lequel R est défini comme ci-dessus et n est un nombre entier de 0 à 6 ;

15

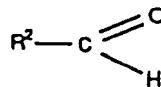
ou

- b. Y représente un radical alkyle de C₇ à C₂₄, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, et R représente un groupe de formule



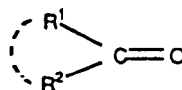
20

dans laquelle, soit R¹ représente l'hydrogène et R² représente un radical alkylidène dérivé d'un aldéhyde odorant de formule



25

soit R² représente un radical alkylidène et R¹ un radical alkyle, R¹ et R² étant dérivés d'une cétone odorante de formule



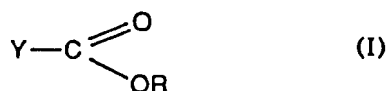
30

et pouvant faire partie d'un cycle tel qu'indiqué par la ligne pointillée, contenant de 5 à 18 atomes de carbone, éventuellement substitué.

2. Procédé pour le parfumage de textiles soumis au lavage en présence d'un détergent contenant une lipase, lequel procédé comprend le traitement desdits textiles, après le cycle de lavage, avec un adoucissant textile contenant un composé de formule (I) telle que définie à la revendication 1.

5 3. Procédé pour le lavage de textiles, comprenant un cycle de lavage en présence d'un détergent contenant une lipase, suivi facultativement d'un traitement avec un adoucissant textile, le procédé étant caractérisé en ce que ledit détergent et/ou ledit adoucissant textile contiennent un composé de formule

10



telle que définie à la revendication 1.

15 4. Procédé pour le lavage de textiles, comprenant un cycle de lavage en présence d'un détergent contenant une lipase, suivi du traitement desdits textiles avec un adoucissant textile contenant un composé de formule (I) telle que définie à la revendication 1.

20 5. Procédé pour prolonger l'effet de diffusion de l'odeur caractéristique d'un alcool odorant de formule ROH développée par des textiles, caractérisé en ce qu'on soumet ces textiles à un cycle de lavage en présence d'un détergent contenant une lipase et, facultativement, à un traitement subséquent avec un adoucissant textile, ledit détergent et/ou ledit adoucissant textile contenant un composé de formule

25



30 dans laquelle R représente un radical monovalent dérivé dudit alcool odorant, et Y représente un radical alkyle de C₇ à C₂₄, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ou un groupe $-(\text{CH}_2)_n\text{COOR}$ dans lequel R est défini comme ci-dessus et n est un nombre entier de 0 à 6.

35 6. Procédé pour prolonger l'effet de diffusion de l'odeur caractéristique d'un alcool odorant de formule ROH développée par des textiles soumis à lavage avec un détergent contenant une lipase, caractérisé en ce que lesdits textiles, après le cycle de lavage, sont traités avec un adoucissant textile contenant un composé de formule



5 dans laquelle R représente un radical monovalent dérivé dudit alcool odorant, et Y représente un radical alkyle de C₇ à C₂₄, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ou un groupe $-(\text{CH}_2)_n\text{COOR}$ dans lequel R est défini comme ci-dessus et n est un nombre entier de 0 à 6.

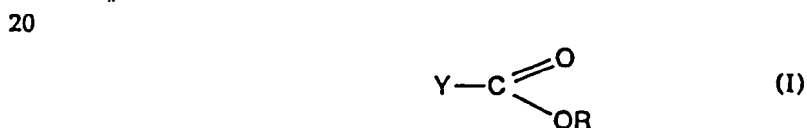
7. Procédé pour prolonger l'effet de diffusion de l'odeur caractéristique d'un aldéhyde odorant de formule



ou d'une cétone odorante de formule



développée par des textiles, caractérisé en ce qu'on soumet ces textiles à un cycle de lavage en présence d'un détergent contenant une lipase et, facultativement, à un traitement subséquent avec un adoucissant textile, ledit détergent et ou/ledit adoucissant textile contenant un composé de formule



dans laquelle Y représente un radical alkyle de C₇ à C₂₄, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, et R représente un groupe de formule

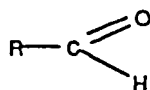


dans laquelle, soit R¹ représente l'hydrogène et R² représente un radical alkylidène dérivé dudit aldéhyde odorant, soit R² représente un radical alkylidène et R¹ un radical alkyle, R¹ et R² étant dérivés de ladite cétone

odorante et pouvant faire partie d'un cycle tel qu'indiqué par la ligne pointillée, contenant de 5 à 18 atomes de carbone, éventuellement substitué.

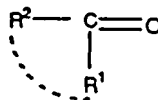
8. Procédé pour prolonger l'effet de diffusion de l'odeur caractéristique d'un aldéhyde odorant de formule

5



ou d'une cétone odorante de formule

10



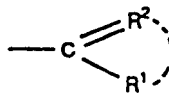
développée par des textiles soumis au lavage avec un détergent contenant une lipase, caractérisé en ce que lesdits textiles, après le cycle de lavage, sont traités avec un adoucissant textile contenant un composé de formule

15



dans laquelle Y représente un radical alkyle de C₇ à C₂₄, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, et R représente un groupe de formule

20



dans laquelle, soit R¹ représente l'hydrogène et R² représente un radical alkylidène dérivé dudit aldéhyde odorant, soit R² représente un radical alkylidène et R¹ un radical alkyle, R¹ et R² étant dérivés de ladite cétone odorante et pouvant faire partie d'un cycle tel qu'indiqué par la ligne pointillée, contenant de 5 à 18 atomes de carbone, éventuellement substitué.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 comprenant l'addition d'un composé de formule (I) dans laquelle R est le radical déc-9-én-1-yle, 3,7-diméthyl-octa-2,6-dién-1-yle, 3,7-diméthyl-oct-6-én-1-yle ou 3-méthyl-5-phénylpentyle.

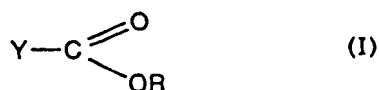
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, 7 ou 8, comprenant l'addition d'un composé de formule (I) dans laquelle R est le radical 3,7-

diméthyl-1,6-octadiényle, 3-méthyl-5-phényl-1-pentényle ou 2-méthyl-1-undécényle.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 comprenant l'addition d'un composé de formule (I) dans laquelle Y est un radical alkyle
5 linéaire de C₁₂ à C₂₄.

12. Détergent ou adoucissant textile comprenant un composé de formule (I) telle que définie à la revendication 1.

13. Composé de formule

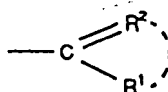


dans laquelle

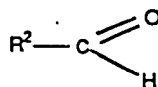
a. R représente un radical dérivé d'un alcool odorant de formule ROH et Y
15 représente un radical alkyle de C₇ à C₂₄, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ou un groupe $-(\text{CH}_2)_n\text{COOR}$ dans lequel R est défini comme ci-dessus et n est un nombre entier de 0 à 6 ;

ou

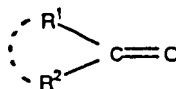
b. Y représente un radical alkyle de C₇ à C₂₄, linéaire ou ramifié, saturé ou
20 insaturé, et R représente un groupe de formule



dans laquelle, soit R¹ représente l'hydrogène et R² représente un radical
25 alkyldène dérivé d'un aldéhyde odorant de formule



soit R² représente un radical alkyldène et R¹ un radical alkyle, R¹ et R²
30 étant dérivés d'une cétone odorante de formule



et pouvant faire partie d'un cycle tel qu'indiqué par la ligne pointillée, contenant de 5 à 18 atomes de carbone, éventuellement substitué. .

14. Composé selon la revendication 13, dans lequel R est le radical
déc-9-én-1-yle, 3,7-diméthyl-octa-2,6-dién-1-yle, 3,7-diméthyl-oct-6-én-1-yle, 3-
5 méthyl-5-phénylpentyle, 3,7-diméthyl-1,6-octadiényle, 3-méthyl-5-phényl-1-
pentényle ou 2-méthyl-1-undécényle.

15. Composé selon la revendication 13 ou 14, dans lequel Y est un
radical alkyle linéaire de C₁₂ à C₂₄.

16. Composition parfumante contenant un composé de formule (I)
10 telle que définie à la revendication 1.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/IB 94/00228

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C11D3/50 C11D3/386 C07C69/007

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C11D C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 430 315 (UNILEVER NV ; UNILEVER PLC (GB)) 5 June 1991 cited in the application see the whole document ----	1-16
A	EP,A,0 397 245 (PROCTER & GAMBLE) 14 November 1990 cited in the application -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "B" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 December 1994

Date of mailing of the international search report

15.12.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 631 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Delzant, J-F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/IB 94/00228

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0430315	05-06-91	AU-B- 648039	14-04-94
		AU-A- 6319890	11-04-91
		JP-A- 3131696	05-06-91
EP-A-0397245	14-11-90	AU-A- 5491290	29-11-90
		CA-A- 2015736	11-11-90
		CN-A- 1047336	28-11-90
		JP-A- 3033196	13-02-91

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No
PCT/IB 94/00228

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C11D3/50 C11D3/386 C07C69/007

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 C11D C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP,A,0 430 315 (UNILEVER NV ; UNILEVER PLC (GB)) 5 Juin 1991 cité dans la demande voir le document en entier ---	1-16
A	EP,A,0 397 245 (PROCTER & GAMBLE) 14 Novembre 1990 cité dans la demande -----	

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en abrégé

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

9 Décembre 1994

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

15.12.94

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tél. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 631 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Delzant, J-F

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem. Internationale No

PCT/IB 94/00228

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) famille de brevets	Date de publication
EP-A-0430315	05-06-91	AU-B- 648089	14-04-94
		AU-A- 6510890	11-04-91
		JP-A- 3131696	05-06-91
EP-A-0397245	14-11-90	AU-A- 5491290	29-11-90
		CA-A- 2015736	11-11-90
		GB-A- 2047336	28-11-90
		JP-A- 3033196	13-02-91